REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Dissertação de Mestrado

"Construção de Banco de Dados de Minerais Brasileiros para Analisador Mineral Integrado, acoplado a Sistema MEV-EDX Automatizado"

Autor: Ney Pinheiro Sampaio

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo

Co-Orientador: Dr. Fernando Leopoldo von Krüger

Maio de 2016

REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Ney Pinheiro Sampaio

"Construção de Banco de Dados de Minerais Brasileiros para Analisador Mineral Integrado, acoplado a um Sistema MEV-EDS Automatizado"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo

Ouro Preto, maio de 2016

Sampaio, Ney Pinheiro

Construção de banco de dados de minerais brasileiros para analisador mineral integrado, acoplado a sistema MEV-EDS automatizado . – Ouro Preto: UFOP, 2016
276p. : il., 0 grafs., 15tabs.,219fotos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais

1. ___________. 2________________
3. _____________. 4. _________________
Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. II. Título.

CDU: __________

Catalogação SISBIN/UFOP

A meus pais, Wilson Guimarães Ferreira Sampaio e Maria Pinheiro Sampaio que mesmo em espírito sempre estiveram e estarão presentes em todas as minhas realizações. A eles, meu profundo amor e agradecimento.

Agradecimentos

Ao meu orientador e amigo de todas as horas, Prof. Dr. Fernando Gabriel da Silva Araújo, REDEMAT-UFOP, que sem medir esforços une pessoas comprometidas com a inovação tecnológica, enfrentando todas as dificuldades para dispor a Rede Temática em Engenharia de Materiais, REDEMAT – UFOP no cenário nacional, minha eterna gratidão pela mão sempre amiga, conselho sóbrio e dedicação em todas as minhas necessidades.

Ao Dr. Romero Correa Machado, Presidente de Grupo Vetorial, gratidão eterna pela confiança e mão amiga em momentos de dificuldades.

Ao Eng. Celso Carvalho Magalhães pela oportunidade de trabalho em uma empresa, a Georadar Levantamentos Geofísicos S/A.

Aos meus preciosos irmãos, Helder Pinheiro Sampaio, meu primeiro mestre em Microscopia Eletrônica de Varredura, José Pinheiro Sampaio e Bernadete dos Santos Sampaio.

À minha amada irmã, Clice Pinheiro Sampaio, pela presença e amor incondicional.

Aos meus sobrinhos Juliana, Ana Paula e André, gratidão e amor.

Ao meu fiel companheiro e amigo de todas as horas, Douglas Eduardo Drumond, gratidão eterna.

Ao Prof. Dr. Adolpho José Melphi e Dra. Célia Montes, NUPEGEL - ESALQ- USP, pela oportunidade de aprender técnicas valiosas de caracterização em seus laboratórios na Universidade de São Paulo.

Ao Prof. Dr. Aba Cohen Israel pela oportunidade de desenvolver minhas atividades no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da UFMG.

Ao Prof. Dr. Adilson Rodrigues da Costa, da REDEMAT – UFOP, meu primeiro orientador, pela amizade, apoio e confiança.

Ao meu co-orientador Dr. Fernando Leopoldo Von Kruger pelo companheirismo e dedicação em todas as atividades deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva, do Departamento de Engenharia Metalúrgica d de Materiais da Escola de Minas, e REDEMAT -UFOP, pela dedicação, amizade e auxílio.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Farias, que nunca mediu esforços, abrindo as portas do Laboratório de Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas de Ouro Preto;

A todo corpo discente da REDEMAT, aqui representado pelos Professores Dr. Leonardo Barbosa Godefroid, Dr.Luiz Claudio Cândido pela amizade e incentivo.

Ao Prof. Msc. Vitor Alvarenga, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas- UFOP, pela amizade e pelo trabalho em Difração de Raios-X.

Ao Departamento de Engenharia Geológica da Escola de Minas da UFOP, nas pessoas dos Professores Drs. Ricardo Scholz e Leonardo Martins, pela doação de amostras e pela amizade e companheirismo.

Aos bolsistas de iniciação científica Gilson Frade Moreira, discípulo e amigo, e Gabriel Gava de Castro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas – UFOP, pelo comprometimento, seriedade no aprender e por todo trabalho de preparação das amostras deste trabalho.

Aos Professores Dr. Ricardo Fiorotti e Dr. Guilherme Jorge Brigoline e ao Técnico Júnio Barbosa do Laboratório de Materiais de Construção Civil do Departamento de Engenharia Civil da Escola de Minas, pelo apoio técnico na preparação das amostras minerais e pela honrosa amizade e parceria.

Ao Prof. Versiane A. Leão, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas – UFOP, pelos ensinamentos das normas técnicas de redação.

Ao amigo de décadas, Graciliano Dimas Francisco, pela dedicação e amizade ímpar.

Aos funcionários, técnicos administrativos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas da UFOP, Anísio Martins, Sidney, Paulo Sérgio, Celso e Denílson Melo pela amizade e carinho.

À amada turma de graduandos em Engenharia de 1990, colegas e amigos para a eternidade.

Agradecimentos

Ao Laboratório NanoLab do Centro Mínero Metalúrgico - CMM - REDEMAT-UFOP onde foram desenvolvidas todo o trabalho e onde exerço minhas atividades profissionais.
Ao Departamento de Pesquisa e Educação Continuada – DEPEC – Fundação Gorceix;
À Redemat – Rede Temática de Engenharia de Materiais - REDEMAT – UFOP;
Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq , pelo financiamento parcial deste trabalho;
À Universidade Federal de Ouro Preto representada por cada servidor público que leva sua missão de Ensino, Pesquisa e Extensão com seriedade e dedicação.
Á Gloriosa Escola de Minas de Ouro Preto por ser meu berço e minha casa.

.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS V

RESUMO XII

ABSTRACT XIV

LISTA DE FIGURAS XVI

LISTA DE TABELAS XXV

LISTA DE ABREVIATURAS XXVI

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO 1

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS 1

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS 5

2.1. Objetivo Geral 5

2.2. Objetivos Específicos 5

2.3. Justificativas 5

CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7

3.1. A Técnica 7

3.1.1. Sistema Automatizado Integrado MEV/EDS de Análise Mineral 7

3.1.2. Princípio e Funcionamento 9

3.1.3. Software de Análise Mineral do Sistema Automatizado Integrado MEV/ED 11

3.2. Preparação de amostras para análise mineral automatizada 15

3.3. Algumas aplicações dos sistemas analisadores integrados automatizados 16

3.3.1. Depósitos geometalúrgicos e depósitos de diamantes 16

3.3.2. Depósitos do tipo Carlin - sedimento hospedeiro 18

3.3.3. Depósito do tipo cobre pórfiro 20

3.3.4. Aplicações ambientais e biológicas 21

3.4. Uma visão geral da determinação da mineralogia do ouro por um sistema automatizado. 23

3.4.1. Considerações acerca dos principais problemas que afetam a caracterização mineralógica de minérios de ouro 23

3.4.2. Considerações em um estudo mineralógico automatizado de um minério de ouro. 24

3.5. Parâmetros operacionais 26

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS 27

4.1. Considerações iniciais 27

4.2. Seleção das amostras minerais 28

4.3. Preparação física das amostras 28

4.4. Difratometria de Raios-X 29

4.5. Analisador Mineral Integrado Automatizado 29

4.5.1. Aquisição de dados e procedimento de análise 29

4.5.2. Construção do banco de dados de minerais de procedência brasileira 30

CAPITULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 32

5.1. Banco de dados de minerais 32

5.2. Aplicações do banco de dados 48

5.2.1. Caracterização mineralógica de amostra de minério de ferro 48

5.2.2. Estudo de caso: Mineralogia quantitativa em faixas ultrafinas de um minério de ferro do quadrilátero ferrífero. 51

5.2.3. Caracterização de mineralógica de minérios de elementos de terras raras – ETR 53

5.2.4. Caracterização mineralógica automatizada de um minério de ouro 56

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES 62

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64

ANEXO 1: BANCO DE DADOS - NANOLAB-ALL (VER.22) 69

1. SILICATOS 69

Resumo

A caracterização mineralógica dos diversos minérios de ocorrência brasileira se apresenta como uma das etapas fundamentais no dimensionamento da rota de processamento dos minérios e na melhoria do rendimento global do processo. Tais Informações são essenciais na avaliação da viabilidade técnica e econômica de um projeto mineral.

Dentre as diversas técnicas de caracterização mineralógica, os analisadores automatizados vêm ganhando grande destaque, pois fornecem dados qualitativos e quantitativos, de forma automatizada, com grande rapidez e precisão.

Tal sistema, disponibilizado no laboratório NanoLab, do Centro Mínero-Metalúrgico da REDEMAT, especificamente, denominado TIMA-MIRA, é composto de um programa de controle de varredura e análise de dados minerais (TIMA – Tescan Integrated Mineral Analizer) e um microscópio eletrônico de varredura, com canhão de elétrons de emissão de campo, associado a dois detectores de dispersão de energia de raios X característicos (MIRA – nome comercial). O sistema se utiliza de um banco de dados minerais nas suas operações, que consiste na associação de imagens por elétrons retro espalhados dos grãos minerais, com seus respectivos espectros de Raios-X característicos e sua comparação com os espectros característicos de um banco de dados.

O equipamento conta com uma interface que permite acrescentar minerais e outros materiais a seu banco de dados básico, o que é fundamental para a acurácia dos resultados, pois o banco de dados original do equipamento, criado, apenas, com dados de amostras minerais oriundas de outros países, não identifica os minerais de procedência nacional, com seus característicos elementos majoritários e minoritários.

Estas limitações do banco de dados do analisador mineral integrado MEV/EDS automatizado motivaram a construção de um novo banco de dados, através de uma metodologia de seleção, preparação e análise, por difratometria de Raios e pelo sistema integrado, de diversas amostras do contexto geológico brasileiro.

Com a análise por difração de Raios-X, determinou-se cada mineral a ser analisado no sistema automatizado integrado de análise mineral. Com este, obteve-se os valores máximos e mínimos das intensidades de picos de elementos químicos, que compõem cada mineral analisado e, assim, estabeleceram-se novas regras de

identificação, para cada espécie selecionada, bem como adaptou-se regras existentes, para atendimento às necessidades apresentadas.

Estes resultados se validaram na caracterização de minérios selecionados do contexto geológico nacional, tais como minério de ferro, ouro, elementos de terras raras e na análise de lâminas petrográficas de rochas que aqui são apresentados, demostrando a importância e validade de tal sistema, na caracterização de bens minerais.

Palavras Chave: caracterização mineralógica, sistema integrado automatizado, microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectrômetro de energia dispersiva (EDS), difração de Raios-X, contexto geológico brasileiro

Abstract

The mineralogical characterization of the various Brazilian occurrence of minerals is presented as one of the key steps in the design of the minerals processing route and improving the overall efficiency of the process. Such information is essential in assessing the technical and economic viability of a mineral Project.

Among the various mineralogical characterization techniques, automated analyzers are gaining great prominence because they provide qualitative and quantitative data in an automated manner, with great speed and accuracy.

The system, available in NanoLab, laboratory of the Mining-Metallurgic Centre REDEMAT, specifically called TIMA-MIRA, is composed of a scan control program and analysis of mineral data (TIMA - Tescan Integrated Mineral Analyzer) and a scanning electron microscope with cannon field emission of electrons associated with two energy dispersive detector characteristic X-rays (MIRA - trade name). The system uses a mineral database in its operations, consisting in the association of images by back scattered electrons of the mineral grains, with their characteristic X-ray spectra and their comparison with the characteristic spectra of a database.

The equipment has an interface that allows you to add minerals and other materials to their underlying database, which is critical to the accuracy of the results because the original equipment database, created, only with data of mineral samples from other countries, does not identify minerals of national origin, with its characteristic major and minor elements.

These limitations of the database integrated mineral analyzer motivated the construction of a new database through a selection methodology, preparation and analysis by diffraction rays and the automated mineral analysis system, different context samples Brazilian geological.

With the X-Ray diffraction analysis, each mineral was determined to be analyzed in the mineral analysis integrated system. With this, we obtained the maximum and minimum values of the intensities of chemical elements peaks that make up the analyzed mineral, thus established new rules of identification for each selected species, and adapted existing rules, for meeting the needs presented.

These results were validated in the characterization of minerals selected from the national geological context, such as iron ore, gold, rare earth elements and analysis of thin sections of rocks here are presented, showing the importance and validity of such a system, the characterization mineral commodities.

Keywords: mineralogical characterization, automated, integrated, system, scanning electron microscopy, Brazilian geological context

Lista de Figuras

Figura 1- Sequência das etapas executadas em uma análise no sistema integrado automatizado MEV/EDS da análise mineral. (Modificado de Jaime *et al.* 2009)...................... 10

Figura 2.Porta amostras para lâminas delgadas (A) e seções polidas (B), respectivamente.. 11

Figura 3.Estrutura simplificada do software TIMA representada pelas principais guias de navegação do programa. 11

Figura 4. Imagens em falsa cor (A) e abundâncias modais com lista de minerais (B), para três amostras do *Pipe Letseng Satellite*, dos kimberlitos de Lesotho. (Hoal et al. 2008) 18

Figura 5. Imagens digitais em falsa cor de grãos de pirita (amarelo) e arsênio (mais escuros) do depósito *Chukar Forrwall*, em Nevada. (Hoal *et al*. 2008) 20

Figura 6. Análise mineralógica modal de rochas intrusivas monazíticas de um depósito de cobre pórfiro. A alteração resultou em uma assembleia relativamente homogênea de quartzo, plagioclásio, feldspato potássico e biotita com caulinita, clorita e ilita alterada. (Hoal *et al.*, 2008) 21

Figura 7. (a) Mapa digital de fase da formação óssea do pé de um leão mostrando as diferenças de composição em apatita e (b) mapa digital de fase de dentes babuíno mostrando as diferenças de componentes esmalte e dentina. (Hoal *et al.*, 2008).................... 23

Figura 8. Equipamento TIMA-MIRA instalado no NanoLab, do CMM da REDEMAT, e localizado nas dependências da Universidade Federal de Ouro Preto. 27

Figura 9. Fluxograma das etapas de classificação mineral. 31

Figura 10. Partículas do mineral lepidolita especificadas como não identificadas, apresentadas em preto. 35

Figura 11. Definição da regra de classificação do mineral lepidolita por meio de valores máximos e mínimos de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Rules*) e importação das propriedades do mineral do Webmineral (Guia *Properties* e *Composition*)... 36

Figura 12. Quantificação (Guia *Chemistry*) e simulação (Guia *Spectrum by Chemistry*) de espectro de raios X da partícula selecionada por meio da ferramenta *Spectrum* Tools, posteriormente adicionado ao banco de dados. 37

Figura 13. Partículas do mineral cromita corretamente classificadas são apresentadas na cor bordô... 38

Figura 14. Partículas do mineral realgar especificadas como não classificadas são apresentadas na cor preta.......... 41

Figura 15. Definição da regra de classificação do mineral realgar. 42

Figura 16. Partículas do mineral rodocrosita especificadas como não classificadas são apresentadas, na cor preta e a pirolusita na cor azul escuro.......... 43

Figura 17. Correta Classificação do mineral Rodocrosita.......... 44

Figura 18. Partículas do mineral frondelita especificadas como não classificadas e erroneamente como jacobsita são apresentadas, respectivamente, na cor preta e na cor verde. 45

Figura 19. Definição da regra de classificação do mineral frondelita por meio de valores máximos e mínimos de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Rules*) e importação das propriedades do mineral do Webmineral (Guia *Properties* e *Composition*) e sua reclassificação, com as partículas especificadas corretamente como o mineral frondelita, apresentadas na cor verde.......... 46

Figura 20. Quantificação (Guia *Chemistry*) e simulação (Guia *Spectrum by Chemistry*) de espectro de raios-X da partícula selecionada por meio da ferramenta *Spectrum* Tools, posteriormente adicionado ao banco de dados. 47

Figura 21. (A) Imagem BSE e (B) imagem de fases primárias de seção polida de uma amostra de minério de ferro. 48

Figura 22. Diagrama de distribuição de massa mineral de uma amostra de minério de ferro.......... 49

Figura 23 Diagrama de distribuição de massa elementar de uma amostra de minério de ferro. 49

Figura 24. Gráfico de distribuição de tamanho de partículas de amostra de minério de ferro.......... 50

Figura 25: Distribuição mássica mineralógica por faixa granulométrica.......... 53

Figura 26. Parâmetros de Medição Bright Phase Search – Minério Elementos de Terras Raras.......... 54

Figura 27. Mapa de Fases - modo Bright Phases Analysis – Minério sulfetado contendo ETR. 55

Figura 28: Parâmetros de medição adotados para o Minério de Ouro 57

Figura 29: Mapeamento de Fases - Minério de Ouro - Bright Phase Search.......... 57

Figura 30. Detalhe do Mapa de Fases com partículas inclusas de ouro na cor amarelo. 58

Figura 31: Regras de Classificação e Espectrograma da Actinolita 69
Figura 32: Regras de Classificação e Espectrograma da Aegerina 70
Figura 33: Regras de Classificação e Espectrograma da Ajoita 72
Figura 34: Regras de Classificação e Espectrograma da Alanita (Ce) 73
Figura 35: Regras de Classificação e Espectrograma da Andalusita 74
Figura 36: Regras de Classificação e Espectrograma da Almandina 75
Figura 37: Regras de Classificação e Espectrograma da Almandina- Espessartina 76
Figura 38: Regras de Classificação e Espectrograma do Alumino Tïtanato 77
Figura 39: Regras de Classificação e Espectrograma da Aluminocerita- (Ce) 78
Figura 40: Regras de Classificação e Espectrograma da Andesina 79
Figura 41: Regras de Classificação e Espectrograma da Andradita 80
Figura 42: Regras de Classificação e Espectrograma da Anorthita 81
Figura 43: Regras de Classificação e Espectrograma da Augita 82
Figura 44: Regras de Classificação e Espectrograma da Banisterita 83
Figura 45: Regras de Classificação espectrograma e difratograma da Biotita 84
Figura 46: Regras de Classificação e Espectrograma da Cancrinita 85
Figura 47: Regras de Classificação, Espectrograma, Difratograma do Clinocloro 86
Figura 48: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Clorita 87
Figura 49: Regras de Classificação, Espectrograma do Cloritóide 88
Figura 50: Regras de Classificação, Espectrograma do Chrysocolla 89
Figura 51: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Chrysotila 90
Figura 52: Regras de Classificação, Espectrograma da Cordierita 91
Figura 53: Regras de Classificação, Espectrograma da Danalita 92
Figura 54: Regras de Classificação, Espectrograma do Diopsídio 93
Figura 55: Regras de Classificação, Espectrograma da Dravita 94
Figura 56: Regras de Classificação, Espectrograma da Elbaíta 95
Figura 57: Regras de Classificação, Espectrograma da Enstatita 96
Figura 58: Regras de Classificação, Espectrograma da Enstatita (Fe) 97
Figura 59: Regras de Classificação, Espectrograma do Epidoto 98

Figura 60: Regras de Classificação, Espectrograma do Euclásio... 99
Figura 61: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferro- Actinolita 100
Figura 62: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferrocarpolita 102
Figura 63: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferrogedrita................................... 103
Figura 64: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferrosaponita 104
Figura 65: Regras de Classificação, Espectrograma da Fluorvesuvianita............................. 105
Figura 66: Regras de Classificação, Espectrograma da Forsterita 106
Figura 67: Regras de Classificação, Espectrograma da Fuchsita.. 107
Figura 68: Regras de Classificação, Espectrograma da Garnierita....................................... 108
Figura 69: Regras de Classificação, Espectrograma do Grossular....................................... 109
Figura 70: Regras de Classificação, Espectrograma da Grunerita 110
Figura 71: Regras de Classificação, Espectrograma da Hastingsita..................................... 111
Figura 72: Regras de Classificação, Espectrograma da Hornblenda.................................... 112
Figura 73: Regras de Classificação, Espectrograma da Kaersutita 113
Figura 74: Regras de Classificação, Espectrograma da Caolinita 114
Figura 75: Regras de Classificação, Espectrograma do K Feldspato 115
Figura 76: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Lepidolita................ 118
Figura 77: Regras de Classificação, Espectrograma da Leucita... 119
Figura 78: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Marialita.................. 120
Figura 79: Regras de Classificação, Espectrograma da Magnesiogedrita 121
Figura 80: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Microclina 122
Figura 81: Regras de Classificação, Espectrograma da Montmorilonita............................... 123
Figura 82: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Muscovita 124
Figura 83: Regras de Classificação, Espectrograma da Nephelina 125
Figura 84: Regras de Classificação, Espectrograma da Neotocita 126
Figura 85: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Olivia 127
Figura 86: Regras de Classificação, Espectrograma da Paragonita..................................... 128
Figura 87: Regras de Classificação, Espectrograma Difratograma da Flogopita 129
Figura 88: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirofilita 130

Figura 89: Regras de Classificação, Espectrograma do Piropo 131
Figura 90: Regras de Classificação, Espectrograma da Riebeckita 133
Figura 91: Regras de Classificação, Espectrograma da Roscoelita 134
Figura 92: Regras de Classificação, Espectrograma da Rodonita 135
Figura 93: Regras de Classificação, Espectrograma da Turmalina 136
Figura 94: Regras de Classificação, Espectrograma da Escapolita 137
Figura 95: Regras de Classificação, Espectrograma da Sodalita 138
Figura 96: Regras de Classificação, Espectrograma da Espessartina 139
Figura 97: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Espodumênio 140
Figura 98: Regras de Classificação, Espectrograma da Estaurolita 141
Figura 99: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Talco 142
Figura 100: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Titanita 143
Figura 101: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Topázio 144
Figura 102: Regras de Classificação, Espectrograma da Tremolita 145
Figura 103: Regras de Classificação, Espectrograma da Uvarovita 146
Figura 104: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Vermiculita 147
Figura 105: Regras de Classificação, Espectrograma da Vesuvianita 148
Figura 106: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Wollastonita 149
Figura 107: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Zircão 150
Figura 108: Regras de Classificação, Espectrograma da Zoisita 151
Figura 109: Regras de Classificação, Espectrograma da Aluminocerita (Ce) 153
Figura 110: Regras de Classificação, Espectrograma da Badeleyita 154
Figura 111: Regras de Classificação, Espectrograma da Badeleyita e Pirolusita 155
Figura 112: Regras de Classificação, Espectrograma da BismutoColumbita 156
Figura 113: Regras de Classificação, Espectrograma da Cassiterita 157
Figura 114: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Cromita 158
Figura 115: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Columbita 159
Figura 116: Regras de Classificação, Espectrograma da Columbita- Mn 160
Figura 117: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Córindon 161

Figura 118: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Cuprita 162

Figura 119: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Diásporo 163

Figura 120: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Diásporo-Fe 164

Figura 121: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Diásporo-Fe-Mn 165

Figura 122: Regras de Classificação, Espectrograma da Fesrmita 166

Figura 123: Regras de Classificação, Espectrograma da Fesrmita-Nb.................................. 167

Figura 124: Regras de Classificação, Espectrograma da Fergusonita 168

Figura 125: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Gibsita 169

Figura 126: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Goetita 170

Figura 127: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Hematita-Magnetita 171

Figura 128: Regras de Classificação, Espectrograma da Ilmenita 172

Figura 129: Regras de Classificação, Espectrograma da Jacobsita 173

Figura 130: Regras de Classificação, Espectrograma da Peroviskita 174

Figura 131: Regras de Classificação, Espectrograma da Piromorfita 175

Figura 132: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirolusita....................................... 176

Figura 133: Regras de Classificação, Espectrograma do Rutilo/ Anatásio 177

Figura 134: Regras de Classificação, Espectrograma da Rinersonita 178

Figura 135: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Tantalita-Fe 179

Figura 136: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Tantalita-Mn.......... 180

Figura 137: Regras de Classificação, Espectrograma da Titanowodginita 181

Figura 138: Regras de Classificação, Espectrograma da Uraninita 182

Figura 139: Regras de Classificação, Espectrograma da Vesuvianita 183

Figura 140: Regras de Classificação, Espectrograma do Ouro Pigmento 184

Figura 141: Regras de Classificação, Espectrograma da Arsenopirita 185

Figura 142: Regras de Classificação, Espectrograma da Berndtita 186

Figura 143: Regras de Classificação, Espectrograma da Bornita 187

Figura 144 : Regras de Classificação, Espectrograma do Cinábrio 188

Figura 145: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Calcocita 189

Figura 146: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Calcopirita............ 190
Figura 147: Regras de Classificação, Espectrograma da Covelita 191
Figura 148: Regras de Classificação, Espectrograma da Cobaltita 192
Figura 149: Regras de Classificação, Espectrograma da Cobaltpentlandita.......................... 193
Figura 150: Regras de Classificação, Espectrograma da Cuprocalininite............................. 194
Figura 151: Regras de Classificação, Espectrograma da Danaita....................................... 195
Figura 152: Regras de Classificação, Espectrograma da Galena... 196
Figura 153: Regras de Classificação, Espectrograma da Molibdenita 197
Figura 154: Regras de Classificação, Espectrograma da Millerita.. 198
Figura 155: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Pentlandita............ 199
Figura 156: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirita 200
Figura 157: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirrotita.. 201
Figura 158: Regras de Classificação, Espectrograma da Oregonita..................................... 202
Figura 159: Regras de Classificação, Espectrograma da Rammelbergita 203
Figura 160: Regras de Classificação, Espectrograma do Realgar.. 204
Figura 161: Regras de Classificação, Espectrograma da Skutterudita 205
Figura 162: Regras de Classificação, Espectrograma da Sobolevskita 206
Figura 163: Regras de Classificação, Espectrograma da Esperrilita 207
Figura 164: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Esfarelita 208
Figura 165: Regras de Classificação, Espectrograma da Estibinita...................................... 209
Figura 166: Regras de Classificação, Espectrograma da Wurtzita 210
Figura 167: Regras de Classificação, Espectrograma da Ankerita 211
Figura 168: Regras de Classificação, Espectrograma da Ankerita e argila........................... 212
Figura 169: Regras de Classificação, Espectrograma da Ankerita e Argila (Fe).................... 213
Figura 170: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Azurita.................. 214
Figura 171: Regras de Classificação, Espectrograma da Bastnasita.................................... 215
Figura 172: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Calcita 216
Figura 173: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita........................... 217
Figura 174: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita-Ca 218

Figura 175: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita-Na 219

Figura 176: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita-Sr 220

Figura 177: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma Cerussita 221

Figura 178: Regras de Classificação, Espectrograma da Dawsonita.................................... 222

Figura 179: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Dolomita 223

Figura 180: Regras de Classificação, Espectrograma da Lantanita..................................... 224

Figura 181: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Magnesita............ 225

Figura 182: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Malaquita............. 226

Figura 183: Regras de Classificação, Espectrograma da Parisita 227

Figura 184: Regras de Classificação, Espectrograma da Rodocrosita 228

Figura 185: Regras de Classificação, Espectrograma da Siderita 229

Figura 186: Regras de Classificação, Espectrograma da Estrontianita................................. 230

Figura 187: Regras de Classificação, Espectrograma da Synchysita 231

Figura 188: Regras de Classificação, Espectrograma da Adamita 232

Figura 189: Regras de Classificação, Espectrograma da Apatita 233

Figura 190: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Berillonita.............. 234

Figura 191: Regras de Classificação, Espectrograma da Brazillianita 235

Figura 192: Regras de Classificação, Espectrograma da Cuprian Adamite........................... 236

Figura 193: Regras de Classificação, Espectrograma da Faustita 237

Figura 194: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Frondelita............. 238

Figura 195: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Herderita............... 239

Figura 196: Regras de Classificação, Espectrograma da Lazulita.. 240

Figura 197: Regras de Classificação, Espectrograma da Montebrasita................................. 241

Figura 198 : Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Monazita.............. 242

Figura 199: Regras de Classificação, Espectrograma da Piromorfita 243

Figura 200: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Pseudomalaquita 244

Figura 201: Regras de Classificação e Espectrograma da Theisita...................................... 245

Figura 202: Regras de Classificação, Espectrograma do Xenotime 246

Figura 203: Regras de Classificação, Espectrograma da Alunita 247

Figura 204: Regras de Classificação, Espectrograma da Anidrita 248

Figura 205: Regras de Classificação, Espectrograma da Barita... 249

Figura 206: Regras de Classificação, Espectrograma da Celestita 250

Figura 207: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Gipsita 251

Figura 208: Regras de Classificação, Espectrograma da Atacamita 252

Figura 209: Regras de Classificação, Espectrograma da Adamita 253

Figura 210: Regras de Classificação, Espectrograma da Fluorita 254

Figura 211: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Halita 255

Figura 212: Regras de Classificação, Espectrograma da Silvita... 256

Figura 213: Regras de Classificação, Espectrograma do Bismuto 257

Figura 214: Regras de Classificação, Espectrograma da Cromferida................................... 258

Figura 215: Regras de Classificação, Espectrograma do Ouro 259

Figura 216: Regras de Classificação, Espectrograma da Prata.. 260

Figura 217: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Enxofre 261

Figura 218: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Scheelita............... 262

Figura 219: Regras de Classificação, Espectrograma Difratograma da Wolframita 263

Lista de Tabelas

Tabela 1. Relação dos tipos de relatórios e suas respectivas descrições no software 13

Tabela 2. Número de grãos de 25 mm que podem ser analisados para dar uma precisão de 50% nas análises de imagens. (Goodal, 2007) 25

Tabela 3. Banco de dados de minerais e de associações minerais desenvolvido para o sistema TIMA- MIRA com classificação em grupos segundo Dana (1981). Minerais inseridos são complementados com sufixo " (1) " e minerais modificados estão complementados com sufixo " (a) ". 33

Tabela 4. Valores da regra adotada para hematita/magnetita 40

Tabela 5. Complexidade da associação de partículas 50

Tabela 6. Liberação de partículas em função da área superficial das partículas. 50

Tabela 7. Distribuição mássica das fases minerais presentes na alimentação 52

Tabela 8: Distribuição mineral mássica por faixa granulométrica 52

Tabela 9. Distribuição mássica mineral (%) nas amostras analisadas - ETR 55

Tabela 10. Grau de Liberação da monazita: em função da área superficial das partículas. 56

Tabela 11. Distribuição Mássica Mineral das réplicas na amostra de minério de ouro 59

Tabela 12. Distribuição mássica de elementos químicos 60

Tabela 13. Tipos das associações das partículas com o ouro 60

Tabela 14. Distribuição de tamanho de grão do ouro nas réplicas da amostra 61

Tabela 15. Grau de Liberação da partícula de ouro 61

Lista de Abreviaturas

BSE - Backscattering Electron

CMM - Centro Mínero-Metalúrgico

DECIV - Departamento de Engenharia Civil

DEGEO - Departamento de Geologia

DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

EDS - Energy Dispersive X- Ray spectroscopy

FEG – Field Emisson Gun

ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*

MP-SEM-IPS- Microprobe-Scanning Electron Microscope-Image Processing System

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

MLA - Mineral Liberation Analyzer

NTNU - Norwegian University of Science and Technology

PDI - Processamento Digital de Imagens

PTA - Particle Texture Analysis

QEMSCAN - Qualitative Evaluation Minerals by Scanning Microscope

QEM*SEM - Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy

REDEMAT - Rede Temática em Engenharia de Materiais

SEM - *Scanning Electron Microscopy*

TEM : Microscopia Eletrônica de Transmissão

TIMA - Tescan Integrated Mineral Analyzer

UFOP : Universidade Federal de Ouro Preto

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A caracterização tecnológica de minérios é um ramo da indústria mineral que fornece subsídios mineralógicos e texturais necessários ao preciso dimensionamento da rota e à melhoria do rendimento global do processo, através da identificação e da correção de suas etapas, constituindo-se, portanto, um passo fundamental na otimização do aproveitamento de um recurso mineral.

Uma diversidade de fatores influencia na determinação das técnicas de caracterização a serem utilizadas, dentre os quais se incluem a mineralogia e as propriedades físico-químicas do minério, o objetivo e a abrangência da caracterização, a disponibilidade de tempo e de recursos financeiros e as possíveis rotas de processamento (Neumann et al. 2004).

Dentre as várias etapas executadas na caracterização tecnológica de minérios, a caracterização mineralógica corresponde àquela que determina e quantifica toda a assembleia mineralógica – incluindo minerais de interesse e de ganga – e a distribuição dos elementos úteis entre os minerais de minério, definindo também algumas propriedades físicas e químicas destes minerais (Neumann et al. 2004). Os métodos mais comumente empregados nessa etapa são a difratometria de raios X, a microscopia óptica, a microscopia eletrônica de varredura e a microssonda eletrônica.

A difratometria de raios X baseia-se na interação de um feixe de raios X com os planos atômicos de cada fase constituinte de um material. Cada mineral cristalino apresenta um conjunto específico de valores de distância interplanar, que é identificado em um difratograma, através do qual a determinação da fase pode ser efetuada

A microscopia óptica, por sua vez, fundamenta-se na interação da radiação do espectro visível com um mineral, através de uma associação de lentes oculares e objetivas. Esse sistema possibilita a obtenção de ampliações significativas, e, dependendo da robustez do instrumento, a produção de fenômenos ópticos, como a birrefringência e o pleocroísmo, essenciais na caracterização de diversos minerais (Bradbury 1989).

A microscopia eletrônica de varredura baseia-se na interação de um feixe de elétrons com uma amostra, a partir da qual uma diversidade de sinais é produzida e utilizada na caracterização composicional, textural e topográfica desta. Atualmente, como a maioria dos microscópios eletrônicos de varredura já é comercializada com espectrômetros de raios X acoplados, seu

princípio tornou-se similar ao da microssonda eletrônica, que além do imageamento por elétrons, efetua análises químicas pontuais (Goldstein et al.1992).

Além das técnicas tradicionais, novas ferramentas de caracterização mineralógica estão comercialmente disponíveis. Os analisadores minerais integrados, usualmente referidos como sistemas de mineralogia automatizada, no corpo deste trabalho, constituem a última geração de equipamentos desenvolvidos, que proporcionam análises mineralógicas automáticas, rápidas e abrangentes. Os referidos sistemas executam análises através da conjugação das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raio X e geram volumes de dados consideravelmente maiores que os métodos anteriormente citados, no que tange às composições mineralógicas e químicas, às distribuições de elementos e partículas e à determinação dos espectros de liberação mineral (Petruk 1989, Sutherland & Gottlieb 1991).

Tais sistemas, que foram inicialmente desenvolvidos para a indústria de mineração, evoluíram substancialmente nas últimas duas décadas, ampliando suas aplicações para as áreas como a geociências e a indústria de petróleo e gás (FEI, 2015).

Nesse contexto, o presente trabalho versa sobre o desenvolvimento de uma metodologia para a criação de um banco de dados de minerais para um sistema integrado automatizado MEV/EDS, TIMA-MIRA (*Tescan Integrated Mineral Analyzer*) fabricado pela TESCAN™ e, recentemente, instalado no NanoLab do Centro Minero-Metalúrgico da Rede Temática de Engenharia de Materiais (REDEMAT). Tal banco de dados será destinado à microscopia quantitativa, para a análise dos diversos tipos de minérios ferrosos e não ferrosos, de procedência nacional.

O conhecimento da natureza e distribuição de elementos microestruturais em minérios é importante para o controle e o estudo de suas propriedades e, particularmente para a avaliação dos processos de beneficiamento. A microscopia quantitativa estabelece métodos que permitem obter estas distribuições, normalmente através de avaliações estatísticas, sendo necessário um número relativamente grande de medidas para que se possa ter boa precisão na análise.

No estudo de propriedades em minerais, a distribuição volumétrica dos elementos microestruturais, tais como poros e grãos, é de fundamental importância. A partir de distribuições planas destes elementos, obtidas em uma seção aleatória do material, pode-se, com o uso de métodos estereométricos, obter distribuições volumétricas. A determinação destas distribuições é uma das caracterizações necessárias ao controle dos processos de beneficiamento.

No caso da caracterização de grãos em materiais policristalinos, usam-se dois tipos de métodos. Um método trabalha com medidas diferenciais, enquanto o outro trabalha com medidas integrais. As medidas integrais são mais simples e rápidas, como no caso do intercepto linear

médio, enquanto as medidas diferenciais requerem, em alguns casos, um volume de trabalho muito grande e tedioso, por serem medidas bastante complexas. Todavia, o uso computadores de alto desempenho, aliado ao desenvolvimento de softwares, conhecidos como analisadores de imagens, tem tornado estas medidas mais acessíveis, rápidas e precisas.

No desenvolvimento de analisadores de imagens, as técnicas de processamento digital de imagens (PDI) desempenham um papel fundamental sendo que, nos dias atuais, é uma das áreas que mais oferecem avanços tecnológicos, principalmente em termos de possibilidades de aplicações. As técnicas de PDI se tornaram base das mais diversas ferramentas computacionais, de tal forma que este campo do conhecimento passou a oferecer enorme motivação para pesquisas com o objetivo de aplicações industriais, médicas, militares e até mesmo para o lazer e educação, com o recente advento de recursos de multimídia.

Ainda pouco utilizadas na indústria mineral, as técnicas de analisadores integrados de imagens minerais permitem a identificação, quantificação e a caracterização das formas de associação. Nestas, são aplicadas, principalmente, duas abordagens, a análise modal e a análise de liberação. A análise modal procura responder que minerais são encontrados no minério, se eles são “procurados” ou “não procurados”, quais são suas proporções e se o minério tem o suficiente de elementos de interesse. Por sua vez, a análise de liberação objetiva a caracterização de minério e a otimização de processo pesquisando como tornar seu processamento mais efetivo, qual o tamanho e a distribuição das partículas, se as partículas são constituídas de um ou mais minerais, se existem minerais de interesse unidos aos que não interessam, qual é a fórmula da partícula e qual é a sua textura.

Na análise de liberação, podem ser identificadas e quantificadas a associação entre as fases, as frações em peso de fases específicas nas classes de liberação, a distribuição de minerais específicos nas classes de liberação e a população de grãos/partículas em categorias de tamanho.

Utilizando-se algoritmos semelhantes aos usados no método de liberação mineral, o sistema conta ainda com o módulo de busca de fase brilhante, em que a um elemento, normalmente pesado e de alto valor específico, é atribuída uma determinada cor e só ele é identificado em uma varredura. Tal método é um importante auxiliar na otimização de processo e na busca de metais preciosos e terras raras.

Como o sistema automatizado integrado MEV-EDS de análise mineral do NanoLab é o primeiro equipamento da TESCAN instalado em nosso país, é fundamental que se crie um banco de dados com minerais de depósitos nacionais, de maneira a permitir a identificação e tratamentos adequados.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Criar banco de dados de determinados minerais de ocorrência no Brasil, contemplando suas imagens por microscopia eletrônica de varredura, juntamente com suas composições químicas, obtidas por microssonda eletrônica.

2.2. Objetivos Específicos

- Operacionalizar o sistema automatizado integrado MEV/EDS de análise mineral do NanoLab da REDEMAT.
- Criar base de conhecimentos e de pessoal na identificação automática de minerais.
- Formar pessoal qualificado para a operação de sistemas avançados de caracterização mineral automatizada.
- Desenvolver banco de dados para caracterização automatizada de minerais ferrosos e não ferrosos, como suporte aos trabalhos no setor minero-metalúrgico, desenvolvidos nos programas de pós-graduação da UFOP

2.3. Justificativas

A TESCAN™ é uma empresa da República Tcheca e o banco de dados padrão do software do sistema automatizado integrado MEV/EDS de análise mineral apresenta um número limitado de minerais em seu banco de dados origina,l denominado *Tescan-All*, cuja ocorrência está associada a um contexto geológico regional.

Além disso, a maioria dos minerais, contidos neste banco de dados, apresenta apenas um espectro artificial, simulado a partir da composição química de sua fórmula teórica, importada do banco de dados Webmineral. Por conseguinte, essa restrição mineralógica não abrange uma diversidade de minerais existentes, inclusive os de ocorrência brasileira, e os espectros simulados são pouco representativos, uma vez que não contemplam as diversas

variações químicas decorrentes dos processos geológicos, que levam à substituição, à adição ou à exclusão de elementos químicos, com propriedades semelhantes da estrutura interna dos minerais. Portanto, o banco de dados padrão, Tescan_All, com suas variantes, Tescan_Gold, Tescan_Iron Ore, não representa uma condição natural, surgindo, dessa forma, a necessidade de construção de um novo banco de dados mineral, provido de espectros reais, não simulados, obtidos a partir de análise direta dos minerais em questão.

CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A técnica

O layout dos atuais sistemas automatizados de feixe de elétrons por mineralogia quantitativa baseia-se em projetos elaborados desde a década de 1970 (Troutmann *et al.,* 1974; Grant *et al.,* 1976; Hall, 1977). O QEM*SEM (*Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscope*) é uma tecnologia desenvolvida pela CSIRO Minerals na Austrália, em 1980 (Miller *et al.,* 1982); o MP-SEM-IPS (*MicroProbe–Scanning Electron Microscope–Induced Photoelectron Spectroscopy*) é um instrumento de análise de imagem desenvolvido pela CANMET – Recursos Naturais do Canadá, em 1980 (Petruk, 1987; 1989); e o software de Análise de Imagem Mineral e Metalúrgica é um programa desenvolvido na Universidade de Utah, no início de 1990 (King & Schneider, 1993).

Nos sistemas atuais, o MEV gera um feixe de elétrons no vácuo, normalmente de 10^{-5} mbar, que é focado por um conjunto de lentes eletromagnéticas associado a um sistema de aberturas em sua coluna e direcionado através de um padrão quadrangular de varredura em uma área específica da amostra. A área digitalizada é denominada estrutura e a diminuição de sua abrangência, ou seja, o aumento da ampliação, incrementa a resolução do quadro. Os elétrons retroespalhados (BSE) refletidos dos minerais em cada quadro são coletados em uma tela para produzir uma imagem, e os elétrons do feixe que interagem com esses minerais geram os raios-X característicos, com níveis de energia específicos dos elementos químicos presentes na amostra. O software automatizado integra as imagens e os raios-X característicos, identificando a mineralogia e mapeando sua distribuição em cada campo, bem como, estabelece quais os passos do feixe no próximo quadro, onde as mesmas medições serão efetuadas (Sylvester, 2012).

3.1.1. Sistema automatizado integrado MEV/EDS de análise mineral

Recentemente desenvolvido e fabricado pela TESCAN™, o sistema automatizado integrado MEV/EDS de análise mineral, (TIMA), como os demais existentes no mercado, foi especificamente projetado para indústria de mineração e permite rápidas análises mineralógicas quantitativas de rochas, minérios, concentrados, rejeitos, resíduos de lixiviação

e produtos de fundição. O sistema constitui-se de um software de controle de varredura e de análise de dados minerais, denominado TIMA, e de um hardware SEM/FEG-EDS integrado, comercialmente conhecido como MIRA, composto por um microscópio eletrônico de varredura, com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG – *Field Emisson Gun*), associado a dois detectores de dispersão de energia de raios X característicos (TESCAN 2015)

O TIMA é um software baseado no sistema MEV-EDS, onde os espectrômetros de energia dispersiva realizam o mapeamento dos espectros de raios-X característicos de cada elemento químico da amostra e o microscópio eletrônico de varredura efetua, simultaneamente, as imagens dos elétrons retroespalhados em altas velocidades de digitalização. Os sinais estáveis dos elétrons retroespalhados condicionam a geração de uma imagem para cada grão mineral e sua identificação é realizada através do parâmetro brilho BSE, que segue uma escala de cinzas com valores entre 0 (0 % BSE) e 256 (100 % BSE), que se encontra baseada na calibração do mesmo parâmetro junto ao padrão existente no porta amostra. As variações da escala de cinzas fornecem um rápido e eficaz método de distinção de limites entre os grãos minerais, valorizando-se por proporcionar uma identificação primária da ordem mineral. No mapeamento de raios-X, a identidade do grão mineral segmentado é avaliada através de uma única análise de raios-X ou através da varredura em um único ponto no centro geométrico ou em uma área definida do grão, quando da presença de minerais de brilho BSE (ou tonalidade de cinza) semelhantes.

Para toda partícula de interesse, a análise da imagem e a identificação mineral começam com a delimitação das fronteiras entre os diferentes grãos minerais, baseando-se em contrastes de brilho nas imagens BSE de cada campo. Segundo Sylvester (2012), o coeficiente de retroespalhamento (η) é o número de elétrons retroespalhados emitidos por um mineral (NBSE) em relação ao número de elétrons incidentes do SEM (NIE), conforme a Equação (1):

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\mathbf{NBSE}}{\mathbf{NIE}} \qquad (1)$$

Sendo ainda uma função do número atómico médio (Z) do mineral (Heinrich, 1966), conforme Equação (2):

$$\boldsymbol{\eta} = -\mathbf{0,0254} + \mathbf{0,016\,.\,Z}\,(-\,\mathbf{0,000186\,Z^2} + \mathbf{8,3} \times \mathbf{10^{-7}\,.\,Z^3}) \qquad (2)$$

Os minerais compostos de elementos mais pesados (por exemplo, o zircão) tem um maior retroespalhamento dos elétrons incidentes do MEV (tem um valor η superior) e aparecem mais

brilhantes na imagem BSE, enquanto que os minerais compostos de elementos mais leves (por exemplo, o quartzo) tem um menor retroespalhamento de elétrons (tem um valor η inferior) e aparecem mais escuros (Fandrich *et al.*, 2007).

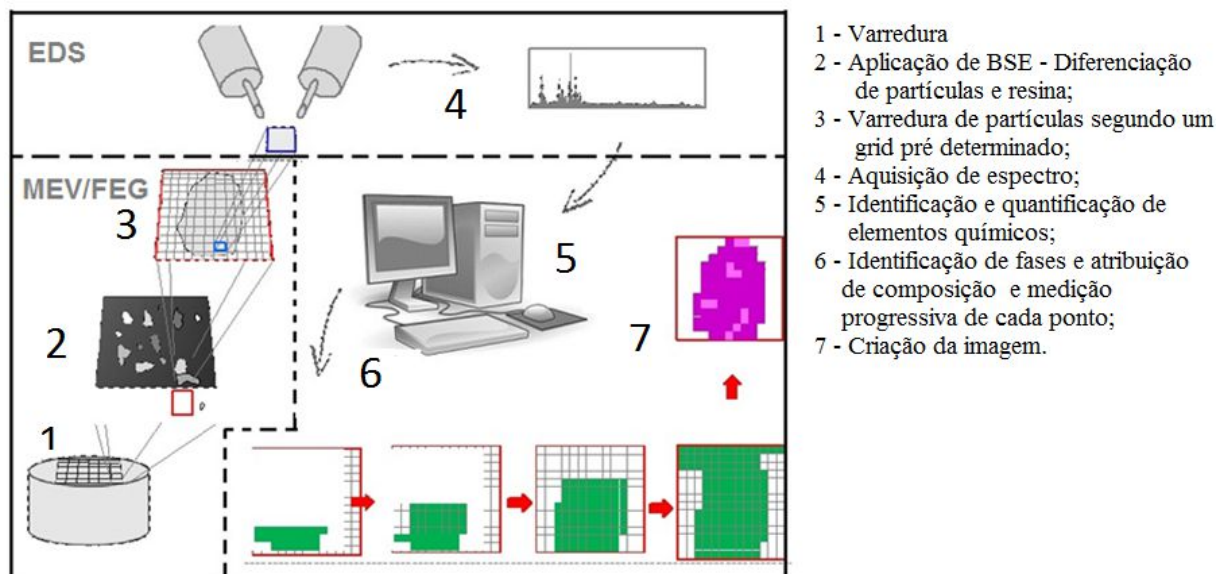
O equipamento do laboratório NanoLab – CMM - REDEMAT é um sistema SEM/FEG-EDS, onde o FEG (Field Emission Gun) produz um campo de elétrons mais coerente, menor em diâmetro e com imagens até mil vezes mais brilhantes que os feixes produzidos por filamentos de ponta de tungstênio, fatores que somados resultam em uma significativa melhora da resolução espacial e do índice de sinal-ruído da máquina. A resolução intrínseca de imagem do SEM é de 1,2 nm para a fonte FEG e 3,0 nm para a fonte térmica de tungstênio. O SEM/FEG fornece uma energia de excitação de até 30 keV para o feixe de elétrons, enquanto as condições comuns de funcionamento utilizam de uma tensão de 25 kV e de uma corrente de feixe entre 200 nA e 1 pA (Tescan Company, 2013).

3.1.2. Princípio e Funcionamento

Em termos funcionais, o SEM/FEG gera um campo eletrônico, a partir do qual se produz um feixe de elétrons, que é focalizado por um conjunto de lentes eletromagnéticas e projetado sobre uma área da amostra, na condição de um vácuo da ordem 10^{-4} Torr. Os diversos sinais produzidos na interação feixe-amostra permitem uma individualização de partículas inicial, efetuada através do nível de brilho da imagem BSE e reproduzida em uma imagem com uma escala de tons de cinza, que estão associados ao contraste dos números atômicos médios. Uma varredura pontual, segundo um *grid* pré-definido, é executada em cada partícula individualizada, para obtenção do espectro de raios X característicos no EDS. A identificação da fase mineral é realizada no software TIMA, através da comparação das intensidades dos picos dos elementos químicos do espectro obtido com os dados computados no programa, possibilitando a construção pontual de uma imagem da partícula em questão. Quando todas as partículas da área têm suas medidas adquiridas, o procedimento se repete em um novo campo (Sylvester 2012; Ferreira 2013).

A Figura 1 sumariza a sequência de operações do sistema integrado MEV/EDS automatizado de análise mineral, anteriormente descritas.

Figura 1- Sequência das etapas executadas em uma análise no sistema integrado automatizado MEV/EDS da análise mineral. (Modificado de Jaime *et al.* 2009).

1 - Varredura
2 - Aplicação de BSE - Diferenciação de partículas e resina;
3 - Varredura de partículas segundo um grid pré determinado;
4 - Aquisição de espectro;
5 - Identificação e quantificação de elementos químicos;
6 - Identificação de fases e atribuição de composição e medição progressiva de cada ponto;
7 - Criação da imagem.

A coleta da imagem de BSE no MEV e dos espectros de raio X no EDS é efetuada simultaneamente ou em etapas subsequentes, a depender da definição dos parâmetros *Analysis type* e *Acquisistion mode*. O parâmetro *Analysis type* dispõe das opções *Modal analysis, Liberation analysis* e *Bright Phase Search*, determinando os aspectos qualitativos dos dados coletados, enquanto o parâmetro *Acquisistion mode* dispõe das opções *High resolution mapping*, *Point spectrometry* e *Line mapping* e determina os aspectos quantitativos destes. (TIMA 2015).

Tal sistema dispõe de microscópio eletrônico de varredura (SEM) com um canhão de emissão de campo elétrico (FEG) que proporciona a produção de um campo de elétrons com maior coerência e brilho e menor diâmetro, qualitativamente superior àqueles gerados por fontes termiônicas, resultando em significativas melhoras da resolução espacial e do índice de sinal-ruído do sistema. Outro benefício é o procedimento automático de calibração, executado a partir de um padrão constituído por uma gaiola de Faraday de platina, quartzo, manganês, cobre, carbono e ouro, que auxiliam, respectivamente, no desempenho do sinal de BSE e do detector de EDS. Este procedimento, juntamente com o *design* dos porta amostras, com espaço disponível para sete seções polidas ou duas lâminas delgadas, garantem uma aquisição de dados em iguais condições (TESCAN 2015; TIMA 2015).

A Figura 2, A e B, onde A apresenta o porta amostra para lâminas com espaço para duas lâminas delgadas petrográficas e B apresenta o porta amostras, especial para 7 seções polidas.

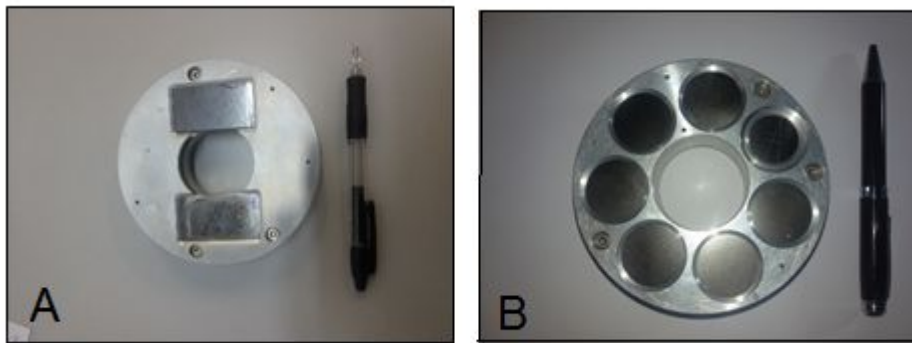



Figura 2.Porta amostras para lâminas delgadas (A) e seções polidas (B), respectivamente.

3.1.3. Software de análise mineral do sistema automatizado integrado MEV/EDS

O TIMA, (Tescan Integrated Mineral Analyser), é destinado à aquisição, gerenciamento, processamento e à apresentação dos dados, por integração ao hardware MIRA. Em sua versão mais completa, o programa encontra- se estruturado em dois módulos principais, *Data acquisition* e *Data management*, e em uma ferramenta*, Spectrum Tools*. A Figura 3 ilustra uma estrutura simplificada do software.

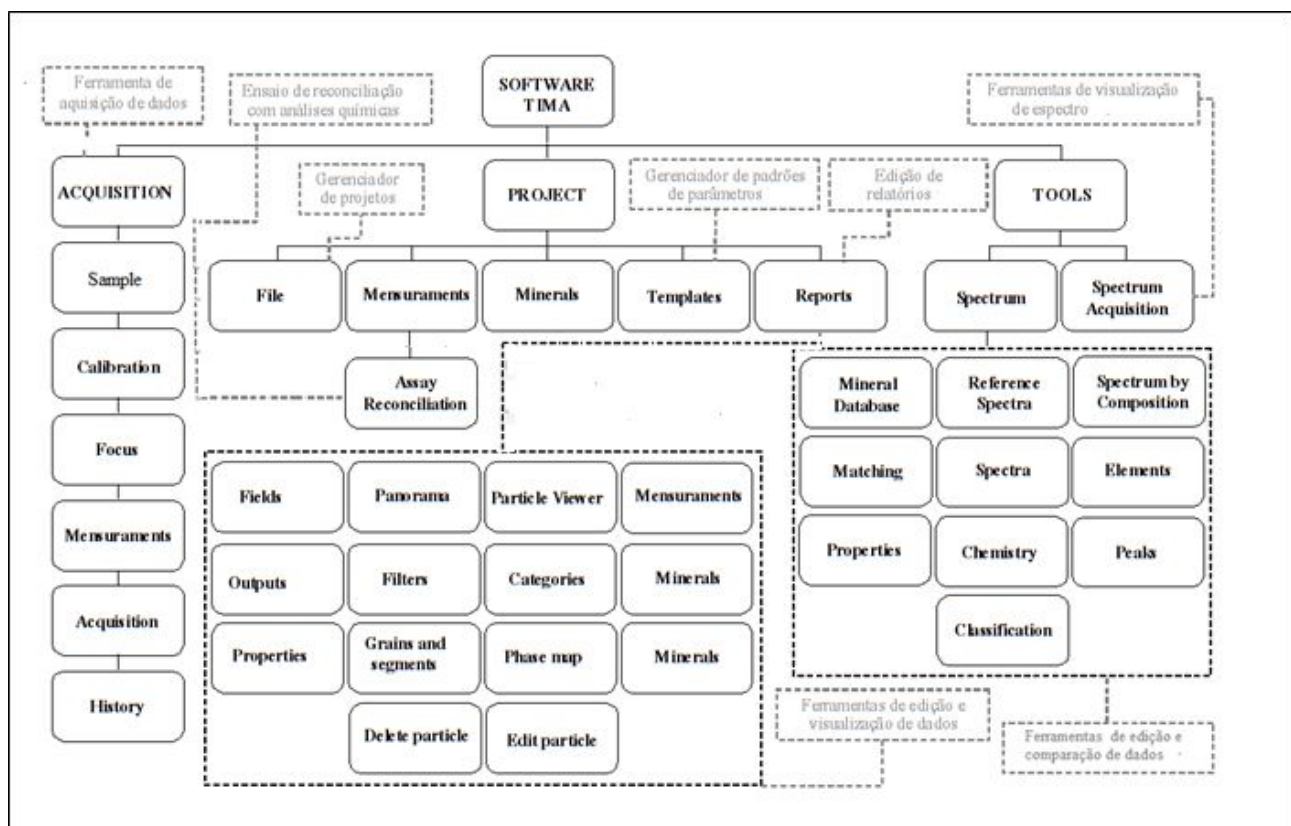



Figura 3.Estrutura simplificada do software TIMA representada pelas principais guias de navegação do programa.

Os módulos *Data acquisition*, *Data management* e a ferramenta *Spectrum tools* são acessados, respectivamente, pelas guias *Acquisition*, *Project* e *Tools*. As linhas pontilhadas delimitam guias com acesso simultâneo.

A aquisição dos dados é efetuada através do módulo *Data Aquisition* e obedece a sequência de etapas estabelecidas pelo software:

- Identificação das amostras,
- Procedimento de calibração,
- Ajuste do foco,
- Definição dos parâmetros de medidas
- Aquisição de dados

Na definição dos parâmetros de medida, três modos de aquisição estão disponíveis:

- *Modal Analysis,* que é projetado para classificar os pixels e determinar a frequência das fases, fornecendo uma avaliação detalhada dos minerais e de suas proporções na amostra, através da detecção de pequenas variações no mineral ou na composição química da mesma;
- *Liberation Analysis*, onde algoritmos de segmentação de imagem são utilizados para detectar partículas individuais, com distinção de fases efetuada através de uma combinação do nível de BSE com os espectros de raios- X característicos;
- *Bright Phase Search, que* opera de forma semelhante ao anterior, utilizando o nível de BSE, entretanto, filtrando as partículas que contenham um mineral ou elemento de interesse, como metais pesados, elementos terras raras, que em função do número atômico elevado, apresentam maiores níveis de BSE, e, por consequência, apresentam-se mais brilhantes (TESCAN 2015; TIMA 2015).

O gerenciamento, o processamento e a apresentação dos dados é realizada através do módulo *Data management.* Um conjunto de dados adquiridos é armazenado em um projeto, onde a informação, além de visualizada, pode ser manipulada através de ferramentas de edição e seleção de partículas ou de alterações no esquema de classificação mineral. Um esquema de classificação mineral constitui-se de uma lista de minerais, cada qual associado às suas regras de classificação e aos seus espectros de referência. Atributos dos minerais, que incluem propriedades como fórmula química, densidade e composição química, podem ser importados do banco de dados constante no site Webmineral, que contém mais 4700 registros. As regras de classificação e os espectros, por sua vez, são compostos a partir dos dados adquiridos.

As regras de classificação são definidas com base na intensidade dos picos dos elementos químicos que compõem a amostra. Quatro tipos de regras estão disponíveis:

- *Intensity,* que é baseada na intensidade dos picos dos elementos químicos que constituem o espécime;
- *Ratio,* que é baseada na relação das intensidades dos picos de três elementos, recomendada a minerais constituídos pelos mesmos elementos em diferentes proporções;
- *BE Level,* que é baseada na emissividade de BSE (TIMA 2015). A identificação mineralógica é efetuada através de uma varredura na lista de minerais do esquema de classificação selecionado, em ordem decrescente de complexidade de regras de classificação.
- *Sum,* que é baseada na soma das intensidades dos picos de dois elementos. Isso é útil no caso em que um mineral tem um elemento substituindo outro.

Os resultados obtidos são exibidos em relatórios individuais, expressos na forma de tabelas, gráficos e imagens. Um conjunto de relatórios compõe o *Workbook* do projeto (TIMA 2015). A Tabela 1 sumariza os tipos de relatórios disponibilizados e suas respectivas descrições.

Tabela 1. Relação dos tipos de relatórios e suas respectivas descrições no software

RELATÓRIOS	DESCRIÇÃO
Mineral mass	Fração em massa dos minerais
Element mass	Fração em massa dos elementos químicos
Elemental deportment	Distribuição dos elementos químicos selecionados nas fases presentes
Elements maps	Distribuição de todos os elementos químicos
Mineral associations	Relação espacial entre os minerais ou grupos minerais dentro das partículas.
Mineral liberation	Distribuição das fases, elementos ou partículas em categorias de liberação.

Mineral release	Liberação do mineral de interesse por fração de tamanho
Grade-recovery curve	Recuperação máxima do mineral ou elemento em um nível do processo de flotação
Grain size	Distribuição da população de grãos dos minerais selecionados em categorias de tamanho
Particle size	Divisão de partículas em categorias de tamanho
Particle density	Divisão de partículas em categorias baseada na densidade relativa média
Particle viewer	Visualização de todas as partículas individualizadas ou em faixas granulométricas e /ou químicas pré-determinadas pelo usuário
Category viewer	Distribuição das fases, grupos minerais ou elementos químicos em uma tabela por categorias de partículas definida pelo usuário.

O *Spectrum Tools* constitui uma ferramenta de identificação e correlação de espectros de raios X, obtidos do *Spectrum acquisition tool* ou de um conjunto de dados já adquirido, permitindo ainda obtê-los a partir das concentrações relativas de elementos químicos em uma análise semi-quantitativas, armazená-los em um diretório pré-definido e importá-los como espectros de referências, desde que totalizem um número mínimo de 1200 contagens (TIMA 2015).

3.2. Preparação de amostras para análise mineral automatizada

As amostras minerais, sendo de natureza não condutora, destinadas aos estudos no TIMA, necessitam que suas superfícies sejam desprovidas de quaisquer rugosidades, portanto polidas, e revestidas com uma fina película condutora, geralmente de carbono. O porta-amostra padrão aceita sete amostras em seções polidas por vez, com 30 mm de diâmetro (ou 26 mm de diâmetro com inserções de anéis redutores) e para o caso de lâminas petrográficas, duas, em outro porta-amostras específico.

As partículas correspondem às frações granulométricas que se justapõem e os grãos aos objetos minerais que compõem tais partículas, de maneira que uma partícula pode ser constituída de um ou mais grãos minerais. Amostras de partículas, como sedimentos ou rochas sedimentares moídas, são normalmente embutidas em resina epóxi. A montagem em resina epóxi é realizada após o peneiramento das partículas em frações de tamanhos discretos, comumente 63-125 μm (230-120 mesh), 125-177 μm (120-80 mesh), 63-177 μm (230-80 mesh) ou 177-354 μm (80-45 mesh), dependendo dos objetivos do estudo. (Petersen *et al.*, 2004)

Com o propósito de atenuar o viés associado à amostragem não representativa, à sub-amostragem e à mistura de amostras, é de grande importância realizar a perfeita homogeneização destas antes de sua montagem (Petersen *et al.*, 2004). Partículas maiores que 500 μm normalmente são descartadas desse procedimento, pois, comparativamente, poucas partículas são incluídas na pilha de homogeneização, comprometendo a representatividade estatística da granulometria em questão. Partículas menores que 15 μm ocasionam problemas práticos na montagem, devido à perda de partículas por lixamento e polimento durante a preparação.

Alternativamente, se há uma grande variação na densidade mineral da amostra (por exemplo, no caso de grãos de Au em uma amostra de sedimento), pode ser realizada a montagem

de monocamada de partículas. Nesse caso, as partículas são espalhadas sobre um pedaço de fita adesiva dupla face e dispostas em uma superfície plana de 25 ou 30 mm de diâmetro e aquelas não aderentes são removidas antes da resina ser inserida no molde (Sandmann & Gutzmer, 2012).

Para o estudo de minerais pesados em sedimentos ou rochas sedimentares, a amostra pode ser concentrada para aumentar o número de grãos disponíveis para montagem (Morton, 2012; Keulen *et al.*, 2012; Košler, 2012; Chew & Donelick, 2012; Pe-Piper & Piper, 2012), através da utilização de líquidos densos, como: (i) bromofórmio ($CHBr_3$), de densidade 2,889 $g.ml^{-1}$; (ii) iodeto de metileno (CH_2I_2), de densidade 3,325 $g.ml^{-1}$; (iii) substância não tóxica à base de água e LST (Politungstato de lítio), com densidade de até 2,95 $g.ml^{-1}$. Neste caso, as amostras são peneiradas e adicionadas a um recipiente com funil de separação acoplado, contendo o líquido denso e os minerais de interesse, os quais, sendo mais densos que o líquido, descendem por gravidade e são recuperados (Cabri *et al.*, 2006).

3.3. Algumas aplicações dos sistemas analisadores integrados automatizados

Por se tratar de um sistema relativamente novo no mercado, as publicações de trabalhos que utilizam o software TIMA são exíguas. Nos itens seguintes, abordam-se alguns trabalhos que fazem uso de sistemas similares, cujo princípio de funcionamento é o mesmo dos analisadores automatizados integrados ao MEV, como o QEMSCAN (*Qualitative Evaluation Minerals By Scanning Microscope*) e o MLA (*Mineral Liberation Analyzer*).

Três dos estudos apresentados encontram-se inseridos no contexto da Geometalurgia, avaliando a importância da caracterização mineral nos potenciais impactos de desenvolvimento dos processos metalúrgicos. O quarto estudo elucida uma aplicação ambiental da caracterização no cenário da Geologia Médica e das Ciências Ambientais.

3.3.1. Depósitos geometalúrgicos e depósitos de diamantes

Investigações geometalúrgicas exigem uma caracterização mineral completa de minérios e materiais geológicos, durante o desenvolvimento de seus processos (Hoal, 2008; Hoal *et al.*, 2006). Isto inclui a compreensão das relações de campo e da distribuição do minério e dos minerais de ganga em um depósito, definidos com base em atributos do processo. A mineralogia quantitativa está sendo cada vez mais aplicada ao contexto de depósitos de metais, onde o

conhecimento apurado da mineralogia tem benefícios para os estudos de liberação, de comportamento de fragmentação, de dinâmicas de flotação, entre outros processos (Hoal *et al.*, 2008).

Benvie (2007) demonstrou que a caracterização mineralógica automatizada pode ser aplicada a kimberlitos, hospedeiro litológico mais comum de depósitos primários de diamantes. Minérios de diamante são altamente variáveis em sua composição química, mineralogia, forma de grãos e tamanho de fragmentos dentro de um mesmo depósito e, ademais, kimberlitos são rochas tipicamente porosas e friáveis. Consequentemente, em um projeto diamantífero, o estudo da caracterização mineralógica auxilia no conhecimento da natureza desses materiais.

Da exploração ao processamento mineral, diversos projetos diamantíferos dizem respeito à natureza variável dos depósitos. Projetos relacionados a este bem mineral incluem finas seções de xenólitos de peridotito na mina *Premier*, na África do Sul, que possibilitam uma melhor compreensão do metamorfismo do manto e minerais relacionados, bem como da capacidade de transporte do diamante. Atualmente, a análise dos concentrados de granada, produzidos durante a exploração, permite determinar a potencialidade do local, fato que demonstra a aplicabilidade da mineralogia quantitativa na exploração de diamantes (Hoal *et al.*, 2008)..

Lâminas delgadas de kimberlitos ilustram a mineralogia variável e as relações texturais que podem impactar o processamento mineral. A Figura 4 ilustra como a mineralogia do material que compõem a matriz de granulação fina de um kimberlito, geralmente de difícil distinção por microscopia óptica, foi quantificada utilizando a técnica automatizada. As três lâminas foram polidas e analisadas com resolução de 20 µm, e a lista de minerais mostra que a rocha esteve sob processo de fluxo de corrente. A abundância modal na Figura 4 é marcada por altos percentuais de clinopiroxênio e clorita e as variações texturais relacionadas representam a presença de clastos e múltiplas fases de magma kimberlítico. Combinado à dureza dos minerais e ao modo de cominuição nas etapas de britagem e de moagem, os aspectos anteriores exercem forte influência no processamento. O *Pipe Letseng Satellite* é tomado como exemplo por ser tratar de um depósito especial, responsável pela produção de diamantes de grandes proporções.

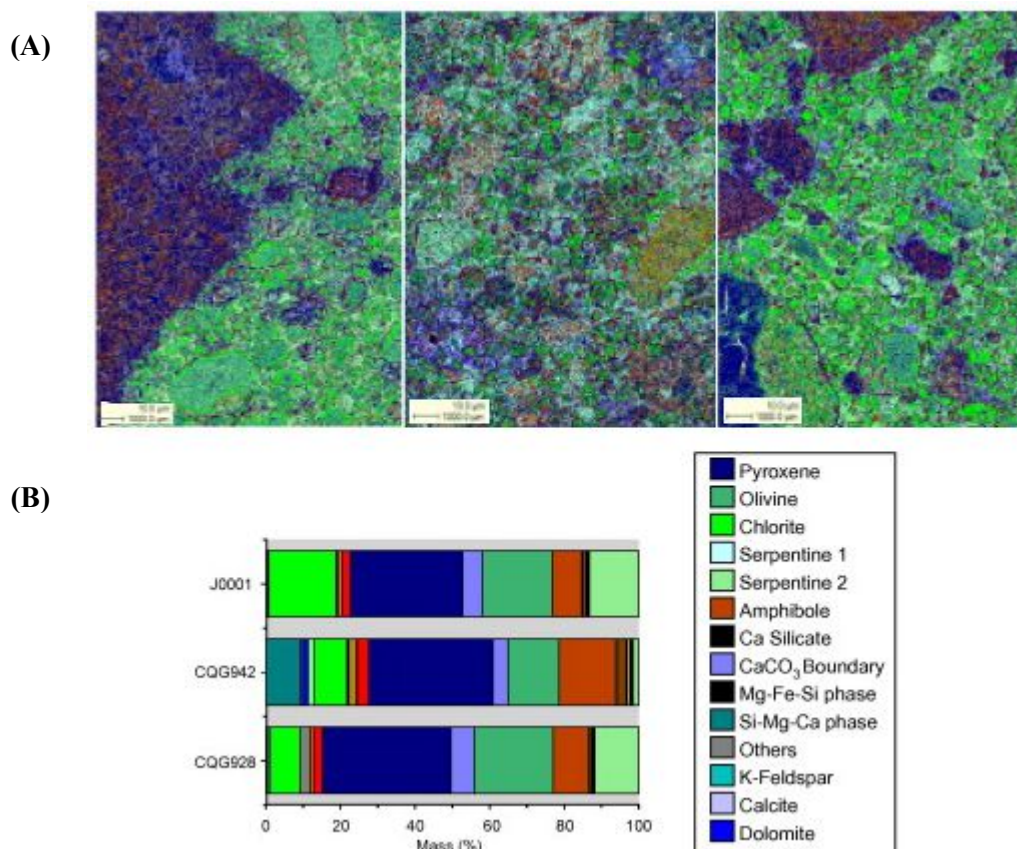



Figura 4. Imagens em falsa cor (A) e abundâncias modais com lista de minerais (B), para três amostras do *Pipe Letseng Satellite*, dos kimberlitos de Lesotho. (Hoal et al. 2008)

3.3.2. Depósitos do tipo Carlin - sedimento hospedeiro

A análise mineralógica quantitativa foi utilizada para detectar partículas de ouro em depósitos do tipo Carlin em Nevada, nos Estados Unidos, visando o entendimento da mineralização hidrotermal e da alteração dos sistemas auríferos. A mineralização de ouro em depósitos sedimentares Carlin ocorre, geralmente, como partículas de tamanho sub-micrométrico ou em halos de solução sólida de marcassita e arsenopirita (Gaguejar, 2008). Em virtude dessa relação desconhecida e do tamanho dos grãos, é difícil caracterizar a associação ouro-arsenopirita nas rochas de granulação muito fina deste tipo de depósito.

Três citações de estudos anteriores, a respeito da ocorrência de ouro sub-micrométrico em sistemas do tipo Carlin, ilustram a dificuldade em se compreender esta mineralização através da utilização de métodos analíticos tradicionais. Bakken *et al.* (1989) diz que *"o número de visualizações de partículas de ouro, dentro dos limites de detecção práticos da maioria dos SEMs,*

não revela a real concentração de ouro que está presente no minério, conforme determinado pelos ensaios de chama". Observou-se que *as análises químicas em lâminas delgadas do minério pouco dizem sobre a real distribuição do ouro e dos elementos associado*s"*.* Arehart *et al.* (1993) observaram que *"as correlações arsênio-ouro em pirita de minérios do tipo Carlin são de difícil determinação, devido à presença de pirita livre".* Nos últimos quarenta anos, inúmeras tecnologias vêm sendo aplicadas ao estudo de ouro sub-micrométrico em depósitos do tipo Carlin, incluindo a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), a Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS), a Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES) e o Campo Escuro Anular de Alto Ângulo – Microscopia Eletrônica de Varredura de Transmissão (HAADF–STEM) (Hoal *et al*., 2008).

O tamanho sub-micrométrico das partículas de ouro no depósito de *Chukar*, em Nevada, não permitiram que as mesmas fossem detectadas por técnicas tradicionais de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Entretanto, em função da relação arsênio-ouro neste depósito, utilizou-se o sistema QEMSCAN para detectar vestígios de arsênio em sulfetos, empregados como farejadores de ouro. Inicialmente, o sistema analisou as seções delgadas com uma resolução de 10 μm para obter informações mineralógicas e texturais, aumentando, posteriormente, o limite de retroespalhamento para identificar vários sulfetos na amostra. Subsequentemente, o sistema verificou e digitalizou separadamente os grãos de sulfeto dos minerais de ganga, possibilitando que a pirita e outros minerais sulfetados fossem reanalisados com uma resolução 1μm para detectar possíveis enriquecimentos em arsênio (Figura 5). A resolução máxima do feixe de elétrons utilizada pelo instrumento foi de 0,5 μm, muito baixa para detectar grãos de ouro individuais, mas suficiente para o sistema identificar e orientar a presença de arsênio e, consequentemente, dos potenciais grãos de ouro, analisáveis posteriormente com uma maior resolução. A técnica aplicada mostra um método de localização e análise de espécies minerais individuais, a partir de um material sólido e quimicamente heterogêneo (Hoal *et al.*, 2008).

Figura 5. Imagens digitais em falsa cor de grãos de pirita (amarelo) e arsênio (mais escuros) do depósito *Chukar Forrwall*, em Nevada. (Hoal *et al*. 2008)

3.3.3. Depósito do tipo cobre pórfiro

A microscopia óptica e a análise mineralógica quantitativa estão sempre integradas nos estudos para determinação das relações existentes entre as características mineralógicas ou entre as litologias dos diferentes tipos de minério em uma mina de cobre pórfiro.

Depósitos tipo pórfiro são grandes, em geral maiores que 100 Mt, e podem ocorrer na forma de mineralização disseminada, em brechas e também hospedada em veios de quartzo associados a corpos intrusivos do tipo granitoides, dentre outros. Na maioria estes depósitos estão encaixados em profundidades menores que 10 km (até 5 km, em geral) (Geomundo, 2013)

Em um sistema integrado de análise, a caracterização mineralógica quantitativa fornece informações sobre as associações mineralógicas e texturais dos materiais comumente não aparentes nas técnicas analíticas tradicionais, como as abundâncias modais de minério e ganga, a distribuição das fases secundárias e de alteração e a distribuição de fratura e veios.

Medições preliminares realizadas em domínios geometalúrgicos de monazita [(Ce,La,Nd,Th)PO_4] mostram que a alteração potássica das rochas intrusivas resulta em uma assembleia mineral bastante homogênea, contento feldspato potássico, plagioclásio, quartzo, biotita e argilas (Figura 6). As proporções relativas desses minerais e a distribuição de fraturas e veios são os mais prováveis atributos que contribuem para o comportamento da fragmentação. Medições mineralógicas em rochas encaixantes metamorfizadas, incluindo amostras de calcário e quartzito, mostram que a mineralogia é altamente variável, o que dificulta sua correlação com os testes de ruptura. A caracterização mineralógica quantitativa detalhada, integrada com testes

de fragmentação, pode ilustrar melhor as associações de sulfeto, levando a uma maior capacidade de previsão (Hoal *et al.*, 2008).

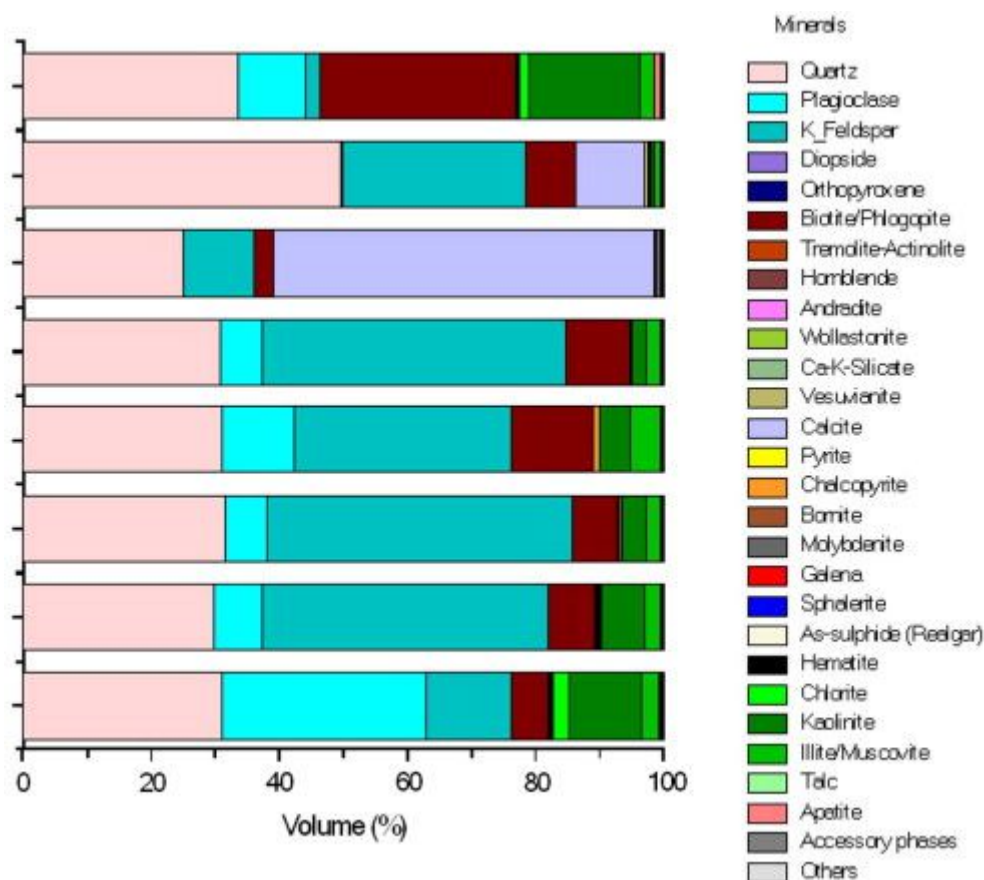



Figura 6. Análise mineralógica modal de rochas intrusivas monazíticas de um depósito de cobre pórfiro. A alteração resultou em uma assembleia relativamente homogênea de quartzo, plagioclásio, feldspato potássico e biotita com caulinita, clorita e ilita alterada. (Hoal *et al.*, 2008)

3.3.4. Aplicações ambientais e biológicas

A análise mineralógica quantitativa automatizada vem sendo utilizada em várias aplicações biológicas e ambientais, dentre as quais: solos e vegetação, dentes e ossos e doenças infecciosas. Por exemplo, quando existe uma diferença na mineralogia e na química dos solos, o sistema QEMSCAN demonstra que também há diferença entre espécies vegetais dominantes, enquanto as análises via ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*) mostram as mesmas tendências. Outros estudos confirmam ainda que a composição química da vegetação reflete a química do solo (Alvarez *et al.*, 2003).

Em um estudo preliminar, visando à avaliação do uso de mineralogia quantitativa em aplicações biológicas, foram utilizadas experimentalmente amostras de dentes e de ossos do dedo do pé de babuínos e leões africanos, respectivamente. A partir do mesmo foi possível distinguir e quantificar os componentes do esmalte e da dentina dos babuínos (Figura 7a), bem como diferenciar os tipos de apatita que compõem os ossos do leão (Figura 7 b). Enquanto o esmalte e a dentina se diferem essencialmente em relação à presença de pequenas quantidades de magnésio e sódio, os resultados da análise dos ossos do leão mostram, no mínimo, três tipos de apatita, distintas relativamente à presença de cloro, sódio e magnésio.

Esses resultados mostram que a técnica é utilizável com eficácia para estabelecer a relação entre vegetação e química do solo e para identificar pequenas diferenças de composição dos tecidos biológicos duros. Em função disso, uma aplicação adicional envolve a investigação da composição mineral de lesões causadas por tuberculose bovina, presentes em tecidos moles e duros de mamíferos infectados, já que tem sido demonstrado que níveis elevados de determinados elementos químicos no solo podem aumentar a prevalência da tuberculose bovina em mamíferos (Purdey, 2006). Por conseguinte, a análise mineralógica quantitativa pode ser utilizada para produzir um banco de dados de minerais do solo, relacionáveis à prevalência da tuberculose bovina em mamíferos de um determinado local. Em suma, o objetivo do estudo é investigar a relação existe entre a mineralogia do solo, a distribuição da vegetação local e a composição e ocorrência de lesões de tuberculose bovina nos tecidos de grandes mamíferos africanos (Hoal *et al.*, 2008)

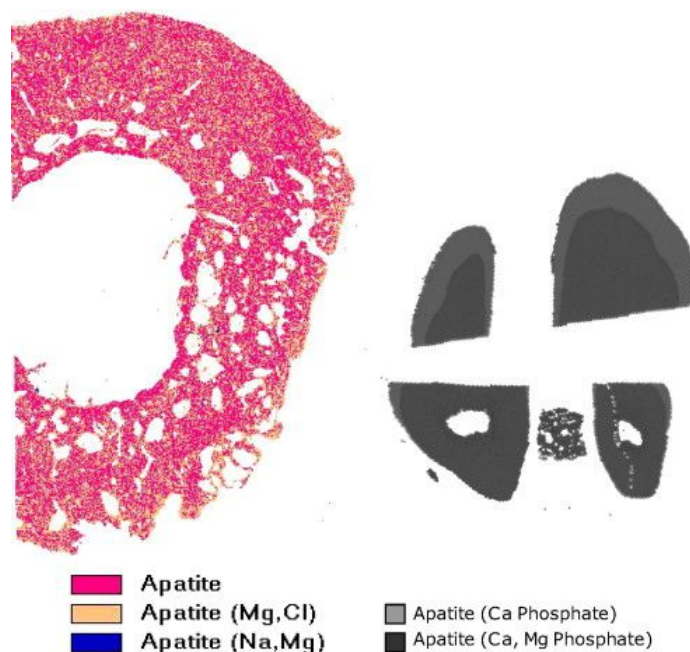



Figura 7. (a) Mapa digital de fase da formação óssea do pé de um leão mostrando as diferenças de composição em apatita e (b) mapa digital de fase de dentes babuíno mostrando as diferenças de componentes esmalte e dentina. (Hoal *et al.*, 2008).

3.4. Uma visão geral da determinação da mineralogia do ouro por um sistema automatizado.

3.4.1. Considerações acerca dos principais problemas que afetam a caracterização mineralógica de minérios de ouro

A mineralogia dos minérios de ouro é um fator chave na predição de seu comportamento durante o processamento mineral. Embora essa questão esteja amplamente compreendida, o custo associado à caracterização completa dos minérios de ouro reflete que uma análise mineralógica adequada não é efetuada até que se estabeleça o problema do processamento. Nesse contexto, o aumento da velocidade de análise e a redução do custo surgiram com as técnicas mineralógicas automatizadas, constituindo um grande benefício para a indústria de mineração, especialmente, com o aumento da ocorrência de minérios complexos e refratários.

Marsden & House (1992) definem o ouro livre de moagem como as ocorrências em que 95 % do mesmo pode ser recuperado por cianetação, enquanto que o ouro refratário corresponde aquele que recuperação é menos eficiente. Minérios refratários podem ser ainda classificados como ligeiramente refratário - com recuperação entre 80 % e 95 %, moderadamente refratário - com recuperação entre 50 % e 80 % ou fortemente refratário - com menos de 50 % de recuperação (Vaughan, 2004). Por sua vez, minérios complexos são definidos como minérios de ouro que contêm várias populações de ouro de diferentes formas de refratariedade.

A refratariedade de minérios de ouro pode ser causada por uma diversidade de fenômenos mineralógicos. Geralmente, esses minérios são sulfetados e contém alguma ocorrência carbono. As causas mais comuns são físicas, como os revestimentos de ouro, a alteração de minerais hospedeiros, a presença de materiais carbonáticos e de ligas ou compostos insolúveis. Uma breve descrição de cada uma dessas prováveis causas é fornecida abaixo:

- O bloqueio físico do ouro ocorre quando finas partículas permanecem encapsuladas no interior de uma fase hospedeira, sua liberação pode ocorrer através da moagem ultrafina do minério. O ouro também pode estar presente em uma solução sólida no

interior da matriz mineral, na forma molecular ou "invisível", exigindo completa destruição do mineral para ser liberado (Cook e Chryssoulis, 1990).

- A passivação do ouro durante a lixiviação pode ser causada pela formação de revestimentos insolúveis, na forma de carbonatos, sulfuretos, óxidos ou complexos de metal-cianeto, que inibem o processo de cianetação (Lorenzen & Van Deventer, 1992).
- A decomposição de minerais hospedeiros na presença de cianeto pode levar ao aumento do consumo de reagente e, consequentemente, à redução da eficiência da lixiviação. Os minerais de cobre, zinco, chumbo, arsênio e antimônio podem reagir com cianeto para formar complexos de metal-cianetos que, por sua vez, geram problemas ambientais. O oxigênio também pode ser consumido na oxidação de minerais, como a pirrotita (Marsden e House, 1992).
- A presença de material carbonático em minérios de ouro pode levar a um fenômeno conhecido como *preg-robbing*, em que os componentes do minério absorvem o complexo aurodicianida de uma solução (Goodall *et al.*, 2005a).
- O ouro pode se tornar refratário devido à lenta cinética de lixiviação em soluções gaseificadas de cianeto, quando se apresenta como uma liga na forma de telureto, eléctron ou aurostibita (Marsden e House, 1992).

Todas essas causas são controladas pela mineralogia da rocha hospedeira. Portanto, uma análise abrangente, incluindo a mineralogia da ganga, é essencial para identificação do caminho de processamento mais eficiente a ser utilizado. Tal afirmação objetiva identificar a tecnologia disponível para determinação automática da mineralogia e as técnicas complementares que podem ser utilizadas em benefício da indústria de mineração de ouro. Para garantir a abrangência, são consideradas estritamente as técnicas complementares que apresentem uma evidente melhoria na eficácia e na eficiência do estudo do comportamento do ouro.

3.4.2. Considerações em um estudo mineralógico automatizado de um minério de ouro.

A precisão estatística da amostragem é um grande problema na execução das análises dos minérios de ouro. A amostragem é parte fundamental do estudo do comportamento do ouro, os erros em sua metodologia ou a ocorrência de amostragem inconsistente em qualquer etapa do processo geram uma cadeia de erros, onde os efeitos comprometem todo o estudo.

As estatísticas por trás da obtenção da representatividade do tipo de minério estudado são intensamente afetadas pela natureza das partículas de ouro, fenômeno conhecido como "efeito

pepita", e os resultados da análise do ouro são sensíveis a tais variações de amostragem. As dificuldades de amostragem agravam-se ainda à medida que as partículas de ouro aumentam de tamanho e diminuem a quantidade em massa da amostra. Tal fato é especialmente importante na caracterização por análise de imagem, onde são avaliadas seções polidas. Jones & Cheung (1988) quantificaram esse problema investigando as estatísticas de interceptos de partículas de ouro em seções polidas. A partir de seus resultados, em um minério de ouro contendo 50 % de quartzo e 50 % de pirita e com todo ouro presente na forma de partículas livres, o número de seções de 25 mm que devem ser polidas e analisadas para se atingir uma precisão de ± 50 % é dada na Tabela 2.

Tabela 2. Número de grãos de 25 mm que podem ser analisados para dar uma precisão de 50% nas análises de imagens. (Goodal, 2007)

Diâmetro do grão	Concentração de ouro na amostra		
de ouro (μm)	1 ppm	10 ppm	100 ppm
	Número de seções analisadas por varredura		
1	2	<1	<<1
10	200	20	2
100	20.000	2000	200

As conclusões do Jones & Cheung (1988) mostram que para depósitos de baixo teor de ouro e de partículas grossas, a amostragem representativa é praticamente impossível. Para depósitos de maior teor com uma distribuição de ouro fino as dificuldades são menos pronunciadas, mas merece o devido cuidado na amostragem.

A aplicação do sistema de caracterização mineralógica automatizado na caracterização de minérios de suporte de ouro vem se tornando mais robusto, como o tempo de análise e os custos são reduzidos. Esta visão geral, não visando proporcionar um único método abrangente para caracterização do comportamento ouro, tem objetivo de dar uma avaliação das opções disponíveis para o mineralogista ou metalurgista para avaliação das associações de ouro e sua distribuição. Embora as técnicas de micro feixes não sejam estritamente automatizadas na caracterização mineralógica, elas são essenciais na prestação de um quadro abrangente na caracterização de ouro. O ponto fundamental com qualquer estudo envolvendo análise de ouro é que nenhuma técnica pode proporcionar estatisticamente resultados precisos que definam todas as populações do ouro presente. O uso de técnicas complementares é, portanto, de extrema importância.

A comercialização de sistemas baseados SEM automatizados, tais como QEMSCAN e o MLA, resultou em um futuro muito brilhante para mineralogia automatizada. Esta concorrência saudável no mercado resultou em um desenvolvimento rápido de ambas as técnicas. Com pesquisa e desenvolvimento contínuo, espera-se que as técnicas mineralógicas automatizadas tornem-se um padrão para todos os estudos de caracterização. (Goodal, 2007)

3.5. Parâmetros operacionais

Em analisador automatizado, o número de campos ou quadros analisados é definido limitando-se o tempo de análise ou especificando-se o número de partículas a serem medidas da amostra. O tempo normal de execução da análise modal de um mosaico de partículas é inferior a 3 horas, com exceção da aquisição de imagens de alta resolução, abrangendo aproximadamente 100-150 campos, com proporções de 1,5 x 1,5 mm cada e resolução de 800 x 800 pixels. O tamanho dos campos depende do tamanho das partículas que se queiram medir, normalmente 100 partículas por quadro. Por conseguinte, os tamanhos dos campos variam entre 1 e 2 mm.

Com base nesses parâmetros, aproximadamente 10.000-20.000 partículas são analisadas em frações mais finas, como 63-177 µm, e 5.000-10.000 partículas em frações mais grossas, como 177-354 µm. O tempo normal de execução para uma análise de mapeamento de raios-X de todos os grãos minerais de fração fina, com seção de 27 x 46 mm, é de cerca de 6 horas (para um SEM com uma fonte convencional de filamento de tungstênio) ou 2,5-3 horas (para um SEM com uma fonte FEG), abrangendo aproximadamente 250-300 quadros, com proporções de 2 x 2 mm cada e resolução de 400 x 400 pixels. Neste caso, a resolução espacial primária da imagem BSE é 5 µm, enquanto que a resolução secundária é de aproximadamente 50 µm, baseando-se em um tamanho de passo de 10 pixels (Sylvester, 2012).

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS

4.1. Considerações iniciais

A metodologia do trabalho consistiu na seleção de amostras de minerais para análise no sistema automático de aquisição, instalado no NanoLab, do Centro Minero-Metalúrgico da REDEMAT, especificamente o sistema denominado TIMA-MIRA, composto de um programa de controle de varredura e análise de dados minerais (TIMA – Tescan Integrated Mineral Analizer) e um microscópio eletrônico de varredura, com canhão de elétrons de emissão de campo, associado a dois detectores de dispersão de energia de raios X característicos (MIRA – nome comercial). A Figura 17 é uma fotografia do sistema instalado no NanoLab.

As análises, para aferição dos dados, foram seguidas, quando necessário, de análise em bancada por técnicas complementares, como difratometria de raios-X. Após confirmação das identificações das fases dos materiais estudados, foi constituído um banco de dados denominado Nanolab-all, tendo como base de início de estudo o banco de dados do sistema, Tescan_All e suas variantes, com suas imagens e espectros de raios-X característicos, obtidos pelo sistema TIMA-MIRA e desenvolvidos protocolos para seus usos em suas respectivas classes de materiais.

Figura 8. Equipamento TIMA-MIRA instalado no NanoLab, do CMM da REDEMAT, e localizado nas dependências da Universidade Federal de Ouro Preto.

O procedimento de preparação física, adequação granulométrica e confecção de seções polidas foi executado nos laboratórios de Construção Civil e de Tratamentos Térmicos, respectivamente, dos Departamento de Engenharia Civil (DECIV) e do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET). A difratometria foi efetuada nos Laboratórios de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Geológica (DEGEO) e do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) e as demais operações no NanoLab do CMM - REDEMAT.

4.2. Seleção das amostras minerais

A princípio, foram selecionadas 193 amostras, em sua maioria, monominerálicas ou com pequena quantidade de minerais associados. Foram analisadas amostras cedidas pelo Laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia, adquiridas junto a colecionadores no mercado de minerais, e amostras de lâminas petrográficas delgadas, amplamente descritas por técnicas de microscopia ótica por docentes e discentes do DEGEO.

Tais constituem minerais de minério e ganga dos bens minerais de maior ocorrência no Brasil, dentre os quais se incluem os minérios de ferro, alumínio, chumbo, zinco, cobre, ferro, manganês, níquel, ouro, nióbio-tântalo e titânio, dentre outros.

4.3. Preparação física das amostras

As amostras "in natura" adquiridas, foram submetidas à cominuição por processos mecânicos que incluíram: britagem em britador de mandíbulas modelo BB50 (Retsch, Alemanha), com redução de partículas à frações inferiores a 0,15 mm; peneiramento a seco em peneiras vibratórias circulares modelo 4655 (Soloteste, Brasil), com seleção do material passante na peneira de 48 mesh e retido na peneira de 100 mesh, correspondendo à frações granulométricas entre -300 e +150 μm; e a pulverização em almofariz com pistilo em ágata de fração destes, quando destinadas à difratometria de raios X, que exige frações granulométricas por volta de 325 mesh.

Subsequentemente, as amostras de fração -300 e +150 μm foram embutidas a frio em resina EpoxySet *(*Allied, USA). A resina e o catalisador foram misturadas em proporção 7:1,

especificada pelo fabricante, e transferidas para um molde de silicone, resultando, após tempo de cura, em um embutimentos de 30 mm de diâmetro.

Esses embutimentos foram desbastados manualmente, em via úmida, por revestimentos abrasivos (lixas), modelo Água T223 (Norton, Brasil) de granulometria de até 1200 mesh e polidos em politrizes modelo Aropol (Arotec, Brasil) com pasta de diamante de 1 µm e ¼ µm, gerando, assim, seções polidas com superfícies suficientemente planas e lisas, adequadas às posteriores análises.

Após a preparação, as seções polidas foram recobertas com uma película de carbono, da ordem de 150-300 Å, em vaporizadora/metalizadora modelo Q150RES (Quorum Technologies, Inglaterra) para análise no sistema TIMA-MIRA.

4.4. Difratometria de Raios-X

As amostras pulverizadas foram submetidas à difratometria de raios X, utilizada como técnica complementar de identificação das amostras dos minerais "in natura" selecionados. As análises foram realizadas em difratômetros modelos XRD-6100 (Shimadzu, Japão), Empyrean (PANalytical, Inglaterra) e D2-Phaser (Buller, Bélgica). As varreduras foram efetuadas entre 2° e 80°. Os difratogramas dos minerais referenciados no Capítulo 5, de resultados, são apresentados no ANEXO I, conjuntamente com o Banco de dados mineral NanoLab_all (Ver.22).

4.5. Analisador Mineral Integrado Automatizado

4.5.1. Aquisição de dados e procedimento de análise

A aquisição dos dados dos minerais selecionados para o desenvolvimento do banco de dados, bem como os procedimentos de análise microestrutural e de caracterização mineralógica de minérios de ouro, terras raras, níquel oxidado e minério de ferro, constantes neste trabalho, foi executada no analisador mineral integrado modelo TIMA (software versão 1.4.2.9), (TESCAN, República Tcheca), acoplado a um microscópio eletrônico de Varredura MIRA3 - Schottky field emission, utilizando-se uma tensão de aceleração de 25kV e corrente incidente de 200nA, condições estas, pré estabelecidas pelo sistema..

4.5.2. Construção do banco de dados de minerais de procedência brasileira

A construção do banco de dados segue diversos estágios, gerenciados a partir de um módulo específico do sistema integrado. O fluxograma da Figura 19 sumariza a sequência dos estágios envolvidos nessa etapa. Para fins de simplificação, o esquema de classificação mineral é utilizado como sinônimo de banco de dados neste trabalho, sendo que o esquema de classificação denominado *Tescan_All*, originário do sistema, foi a base para a construção do banco de dados de minerais brasileiros, *Nanolab-all,* objeto deste estudo. Esse foi desenvolvido em etapas, originando várias versões, que culminaram em uma versão final, NanoLab_all (ver. 22), aqui apresentada.

Assim, tal versão do banco de dados utilizada, contempla todos os minerais que estão no banco de dados originário do sistema, bem como, os minerais inseridos e ou adaptados, corrigidos às condições dos minérios de depósitos brasileiros, juntamente com suas propriedades, regras e espectros de referência, apresentado no Anexo I .

O primeiro estágio é comum a todas as amostras e consiste na entrada de dados através da criação de um projeto (Project) - um máximo de sete amostras são alocadas para definição dos parâmetros de análise. A combinação dos parâmetros *Analysis type, Acquisition mode* e *Pixel spacing* selecionados, respectivamente, como *Liberation analysis, High resolution mapping* e 3 µm, determinaram uma aquisição de dados precisa, fornecendo uma individualização de partículas, por algoritmos de segmentação, e a distinção de fases, por associação entre EDS e níveis de BSE, ambos em resolução de 3 µm. Além dos parâmetros anteriormente descritos, definem-se as intensidades mínimas e máximas de brilho de BSE, respectivamente, 15 % e 100 %, e o número de contagens de raios X, 1500 por pixel. Com tais parâmetros de análise adequadamente definidos as aquisições são executas.

Por conseguinte, segue-se a avaliação das fases, tomando-se como base os resultados obtidos pela técnica de difratometria de raios X, bem como consulta ao site Webmineral, que servem como confirmação das espécies ou associações minerais selecionadas.

As fases não automaticamente identificadas, uma vez corretamente classificadas, pelas intensidades dos picos de elementos químicos constantes em cada espécime, foram inseridas no banco de dados designado *Nanolab-All,* em suas diversas versões, que ganhavam nova nomeação à medida que lotes de novos minerais a ele eram inseridos, totalizando um número de 20 versões. Suas propriedades foram importadas de modo automatizado do site Webmineral.

As fases incorretamente classificadas foram reajustadas, através da edição das regras do próprio mineral, caso o mesmo se encontrasse inserido no banco de dados, ou através de sua adição ao banco de dados, de forma análoga à interior.

Fases não identificadas e incorretamente classificadas, após a reclassificação e inserção de suas propriedades, como composição, brilho BSE e espectros de EDS, foram incorporadas ao banco de dados *NanoLab-All*. O fluxograma da figura 9 exemplifica as etapas aplicadas à classificação mineral.

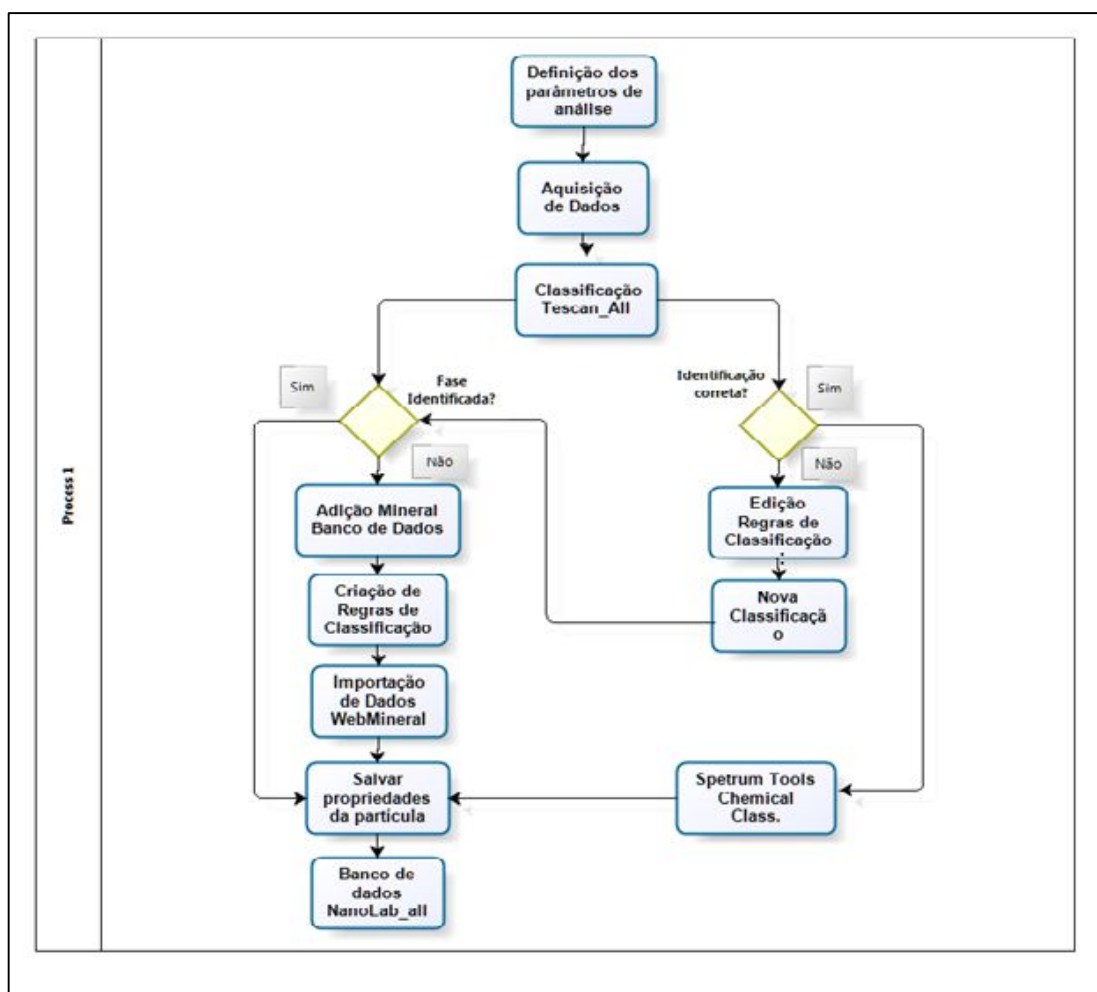



Figura 9. Fluxograma das etapas de classificação mineral.

CAPITULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Banco de dados de minerais

A metodologia apresentada foi aplicada na identificação e inserção no banco de dados de 193 diferentes espécies e associações minerais, resultando em um banco de dados com minerais de procedência brasileira e constantes nos diversos depósitos geológicos.

Desse total, 110 tiveram suas regras de identificação definidas e foram inseridos no banco de dados, com suas propriedades, importadas do Webmineral, bem como informações coletadas no sistema MEV/EDS, 60 tiveram suas regras alteradas à realidade dos depósitos geológicos nacionais e 23 constantes no banco de dados original do sistema, Tescan- All, que foram mantidos.

Desse montante, alguns minerais selecionados exibiram inconsistências, impossibilitando sua inserção individual no banco de dados com a metodologia especificamente desenvolvida neste estudo. A Tabela 3 apresenta a relação dos minerais e as associações minerais, presentes no banco de dados desenvolvido, onde minerais com sufixo (1) foram os acrescentados, com sufixo (a) foram modificados em suas regras de classificação e os minerais sem sufixo são originários do banco de dados do sistema. Os nomes dos minerais foram mantidos em inglês, para preservar a consistência com os demais no sistema.

A organização das espécies em classes minerais apresentada baseia-se na classificação de acordo com Dana (1981).

Tabela 3. Banco de dados de minerais e de associações minerais desenvolvido para o sistema TIMA- MIRA com classificação em grupos segundo Dana (1981). Minerais inseridos são complementados com sufixo " (1) " e minerais modificados estão complementados com sufixo " (a) ".

BANCO DE DADOS NANOLAB_ALL

	Actinolite(a)	*Chrysotile(1)*	*Kaolinite(a)*	*Scapolite-Ca-Na(1)*
	Aegirine(a)	*Cordierite (1)*	*K Feldspar(1)*	*Silimanite(1)*
	Albite(a)	*Danalite(1)*	*Kianite(1)*	*Sodalite(1)*
	Ajoite(1)	*Diopside(a)*	*Labradorite(1)*	*Sperssatine(1)*
	Allanite-(Ce(a))	*Dravite*	*Lepidolite(1)*	*Spodumene(1)*
	Andalusite(a)	*Elbaite(1)*	*Leucophoenicite(1)*	*Staurolite(1)*
	Almandine(1)	*Enstatite(a)*	*Marialite(1)*	*Talc(1)*
	Almandine_Spessartine(1)	*Enstatite-(Fe)*	*Magnesiogedrite*	*Titanite(a)*
	Anandite(1)	*Euclase(1)*	*Microcline(1)*	*Topaz(1)*
SILICATES	*AluminiumTitanate* -	*Ferro-Actinolite(a)*	*Montmorillonite(1)*	*Tremolite(1)*
	Andradite (a)	*Ferrobustamite(1)*	*Muscovite(a)*	*Tetraferriphlogopite(1)*
	Antigorite- (1)	*Ferrocarpholite*	*Nepheline (1)*	*Uvarovite(1)*
	Andesine(1)	*Ferrogedrite*	*Neotocite(1)*	*Vermiculite(1)*
	Andratite (a)	*Ferrosaponite (a)*	*Olivine(a)*	*Versuvianite(1)*
	Anorthite(a)	*Fluorvesuvianite(1)*	*Oligoclase(1)*	*Wollastonite(a)*
	Augite(1)	*Forsterite(1)**	*Paragonite(1)*	*Zircon (a)*
	Bannisterite (a)	*Fuchsite(1)*	*Prehnite(1)*	*Zoisite(1)*
	Biotite(a)	*Ganierite(1)*	*Pyrophyllite(1)*	*Zunyite*
	Bariumbannisterite	*Grossular(1)*	*Pyrope (a)*	
	Cancrinite	*Grunerite(1)*	*Quartz(a)*	
	Chlinochlore(1)	*Hastingsite(1)*	*Riebeckite(1)*	
	Chlorite(1)	*Halloysite(1)*	*Roscoelite(1)*	
	Chloritoide(1)	*Hornblende(a)*	*Rhodonite(1)*	
	Chrysocolla	*Kaersutite*	*Schorl(a)*	
	Anatase(1)	*Corundum(a)*	*Goethite(1)*	*Romanechite(1)*
	Aluminocerite (Ce)(1)	*Cuprite (a)*	*Hematite(1)*	*Rutile(a)*
	Baddeleyite(a)	*Diaspore-(Fe)*	*Ilmenite (a)*	*Rynersonite*
	Bismutocolumbite(a)	*Diaspore-(Fe-Mn)(1)*	*Jacobsite (a)*	*Tantalite-(Fe)*
OXIDES	*Cassiterite(a)*	*Diaspore(a)*	*Magnetite(1)*	*Tantalite-(Mn)(1)*
AND	*Chromite(a)*	*Fersmite*	*Magnesiochromite(1)*	*Titanowodginite*
HYDROXIDES	*Cryptomelane(1)*	*Fersmite-(Nb)*	*Perovskite (1)*	*Uraninite(a)*
	Columbite(a)	*Fergusonite (a)*	*Pyromorphite(1)*	*Vesuvianite(1)*
	Columbite-Mn (1)	*Gibbsite(1)*	*Pyrolusite(1)*	

SULFIDES	*Arsenopyrite(1)* *Berndtite (a)* *Bornite(a)* *Cinnabar (1)* *Chacocite(a) Chalcopyrite(a)* Chalcopyrite+As(a)	Covellite (1) Cobaltpentlandite(1) Cuprokalininite(1) Danaite(1) Galena(a) Molybdenite(a) Millerite(1)	Pentlandite(a) *Pyrite(a)* *Pyrrhotite(1)* *Oregonite* *Orpiment(1)* *Rammelsbergite* *Realgar(1)*	*Skutterudite* *Sobolevskite* *Sperrylite(a)* *Sphalerite(a)* *Stibinite(a)* *Wurtzite*
CARBONATES	*Ankerite(a)* *Ankerite+clay(Fe) (1)* *Ankerite+clay (a)* *Azurite(1)* *Bastnasite (1)*	*Calcite(a)* *Calcioburbankite* *Calcioburbankite-Sr* *Calcioburbankite-Ca* *Calcioburbankite-Na*	*Cerussite(1)* *Dawsonite (a)* *Dolomite(a)* *Lanthanite(1)** *Kutnohorite(1)* *Malachite(1)*	*Parisite(1)* *Rhodochrosite(1)* *Siderita(1)* *Strontianite* *Synchysite*
PHOSPHATES	*Amblygonite(1)* *Apatite(a)* *Beryllonite(1)* *Brazilianite(1)* *Faustite (1)*	*Frondelite(1)* *Herderite(1)* *Lazulite(1)* *Montebrasite(1)* *Monazite(a)*	*Pyromorphite(1)* *Pseudomalachite(1)* *Theisite(1)* *Xenotime-(Y) (a)*	
SULFATES	*Alunite* *Anhydrite(1)*	*Antlerite(1)* *Baryte(a)*	*Celestite* *Gypsum(1)*	
HALIDES	*Atacamite(a)* *Fluorite(a)*	*Halite(1)* *Sylvite(1)*	*Adamite(1)* *Cuprian Adamite(1)*	
NATIVE ELEMENTS	*Bismuth (a)* *Chromferide*	*Gold (a)* *Silver (a)*	*Sulphur(1)*	
TUNGSTATES MOLIBDATES BORATES	*Gaudefroyite(1)*	*Hubnerite(1)*	*Scheelite(1)*	*Wolframite(1)*

Os *silicato*s selecionados apresentaram diferentes respostas quanto à classificação, após a análise no sistema, em função, principalmente, de suas variedades. Os minerais inseridos nessa classe são constituídos por estruturas tetraédricas, compostas por silício e oxigênio e unidas em configurações de diferentes graus de complexidade, cujos interstícios encontram-se preenchidos,

essencialmente, por átomos de alumínio, magnésio, ferro, manganês, cálcio, potássio e sódio (Dana 1981). Da combinação entre a complexidade estrutural e composição química resultam os diversos minerais que compõem esta classe, caracterizada pela presença de espécies isomorfas, polimorfas e de soluções sólidas.

Os minerais selecionados que apresentam composição química definida não produziram impedimentos quanto à classificação, sendo suas regras normalmente estabelecidas pela atribuição de valores máximos e mínimos das intensidades dos elementos químicos que as compõem. A exemplo, tem-se o mineral lepidolita [K (Li, Al)$_3$(Si, Al)$_4$O$_{10}$(F, OH)$_2$], que teve suas partículas inicialmente especificadas como fases não classificadas. Para cada pixel das partículas em questão foi determinado o espectro de raios-X e foram quantificados os picos de intensidade dos elementos químicos.

A Figura 10 ilustra os dados obtidos para o mineral lepidolita, na análise no sistema TIMA-MIRA, utilizando o banco de dados do sistema. Deve ser ressaltado o fato de que todas as partículas colorizadas em preto, na figura 20, correspondem a fases não identificadas pelo sistema original, em função de suas regras de seleção não contemplarem as particularidades da lepidolita analisada.

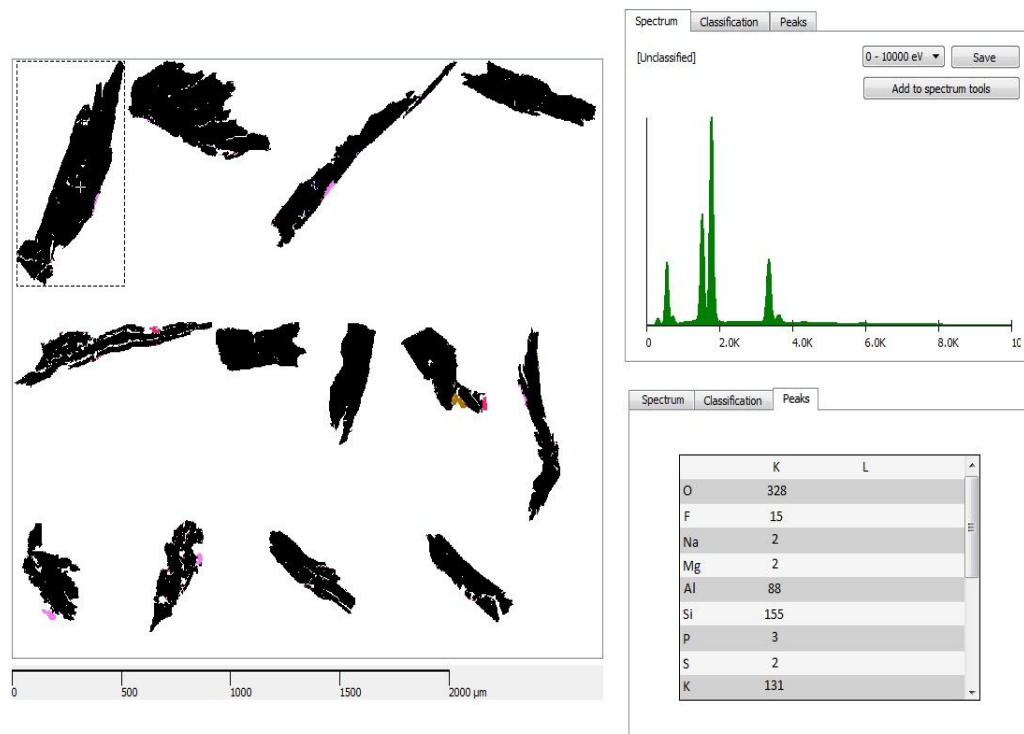



Figura 10. Partículas do mineral lepidolita especificadas como não identificadas, apresentadas em preto.

Para o ponto selecionado no interior da partícula inserida no enquadramento pontilhado foi atribuído um espectro de raios- X (Guia *Spectrum*) e um conjunto de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Peaks*), bem como para as demais partículas apresentadas como não classificadas.

Um conjunto de medidas representativas das intensidades dos picos dos elementos químicos que compõem a fórmula química do mineral lepidolita foi coletado em cada partícula. Os valores de intensidade mínimo e máximo de cada elemento foram utilizados para compor sua regra de classificação, selecionada como *Intensity* pelas considerações expostas no item 3.1.4, e para inserção do mineral no novo banco de dados, denominado NanoLab_all, juntamente com suas propriedades importadas do Webmineral. Após a reclassificação, utilizando-se a nova base de dados as partículas foram corretamente identificadas como o mineral lepidolita, sendo todas as partículas foram colorizadas automaticamente conforme a legenda do mineral (Figura 11).

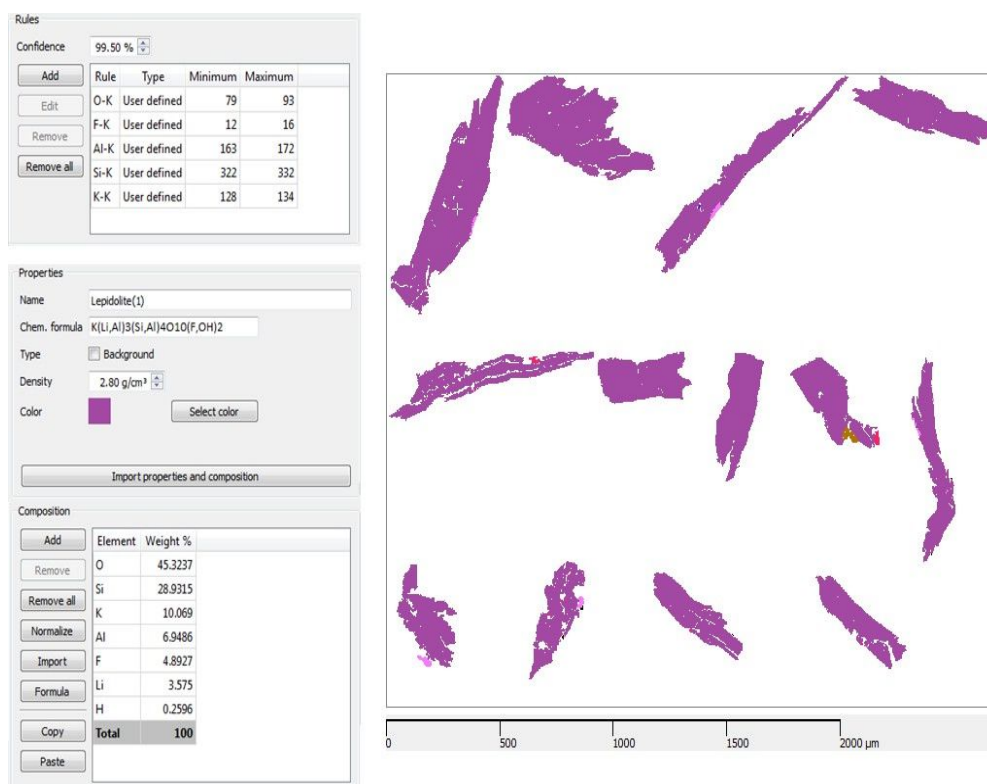



Figura 11. Definição da regra de classificação do mineral lepidolita por meio de valores máximos e mínimos de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Rules*) e importação das propriedades do mineral do Webmineral (Guia *Properties* e *Composition*).

Diferentes espectros de raios-X foram coletados a partir das variações das composições químicas em cada partícula, obtidas pela análise semi-quantitativa na ferramenta *Spectrum tools* e, após, foram importados para o novo banco de dados, conforme ilustrado na Figura 12.

Esses espectros não são utilizados na classificação de fases minerais por análises no sistema, que executa a classificação por meio da regra anteriormente definida, e sim para comparar espectros obtidos da mesma espécie mineral em próximas análises no sistema, evidenciando as variações químicas decorrentes de processos geológicos.

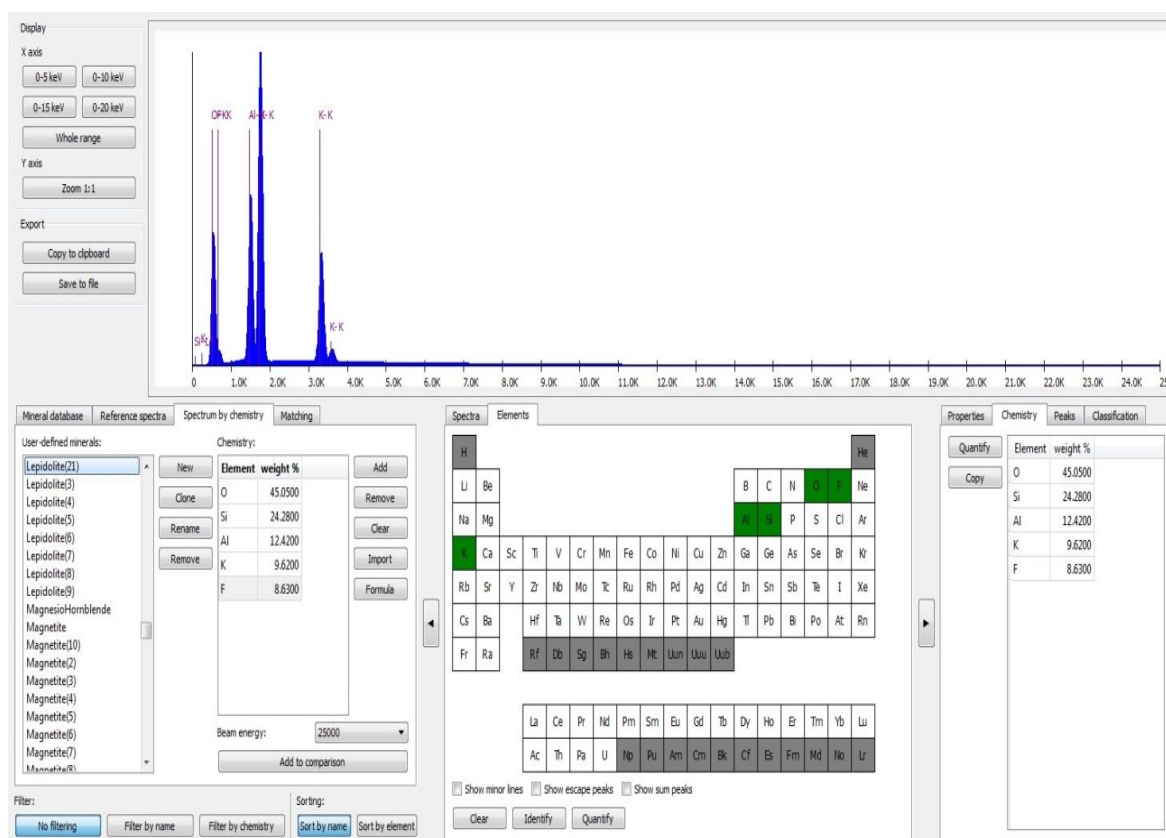



Figura 12. Quantificação (Guia *Chemistry*) e simulação (Guia *Spectrum by Chemistry*) de espectro de raios X da partícula selecionada por meio da ferramenta *Spectrum* Tools, posteriormente adicionado ao banco de dados.

As principais inconsistências identificadas relacionam-se com a distinção de minerais polimorfos, caracterizados pela mesma composição química, como crisotila - antigorita, cianita - andalusita - similanita, que não apresentam diferenças substanciais de intensidades dos picos dos elementos químicos e, portanto, não são identificados distintamente, sendo agrupados em

uma única fase; e com a individualização dos membros de soluções sólidas contínuas, como a série forsterita-faialita, onde a ausência de membros da série inviabiliza o estabelecimento de regras de classificação individuais, sendo, neste caso, mantido o nome do grupo mineral, olivina.

. Entretanto, para soluções sólidas descontínuas, como a série albita-anortita, a individualização foi viabilizada pela presença de membros de composição química definidas, como já executado, em parte, pela inserção dos minerais anortita, labradorita, oligoclásio, andesina e albita, que constituem a série.

Os óxidos selecionados constituem fases minerais não individualizadas ou não classificadas, por não se encontrarem discriminados ou inseridos no banco de dados original do sistema, à exceção de algumas espécies.

Como o mineral cromita já se encontrava inserido no banco de dados original, a maioria de suas partículas foi corretamente classificada após à análise no sistema TIMA-MIRA, conforme ilustrado na Figura13. Os espectros de raios-X foram coletados a partir das análises químicas semi-quantitativas, obtidas na ferramenta *Spectrum tools* e importados para o banco de dados, de forma análoga àquela apresentada na Figura 12.

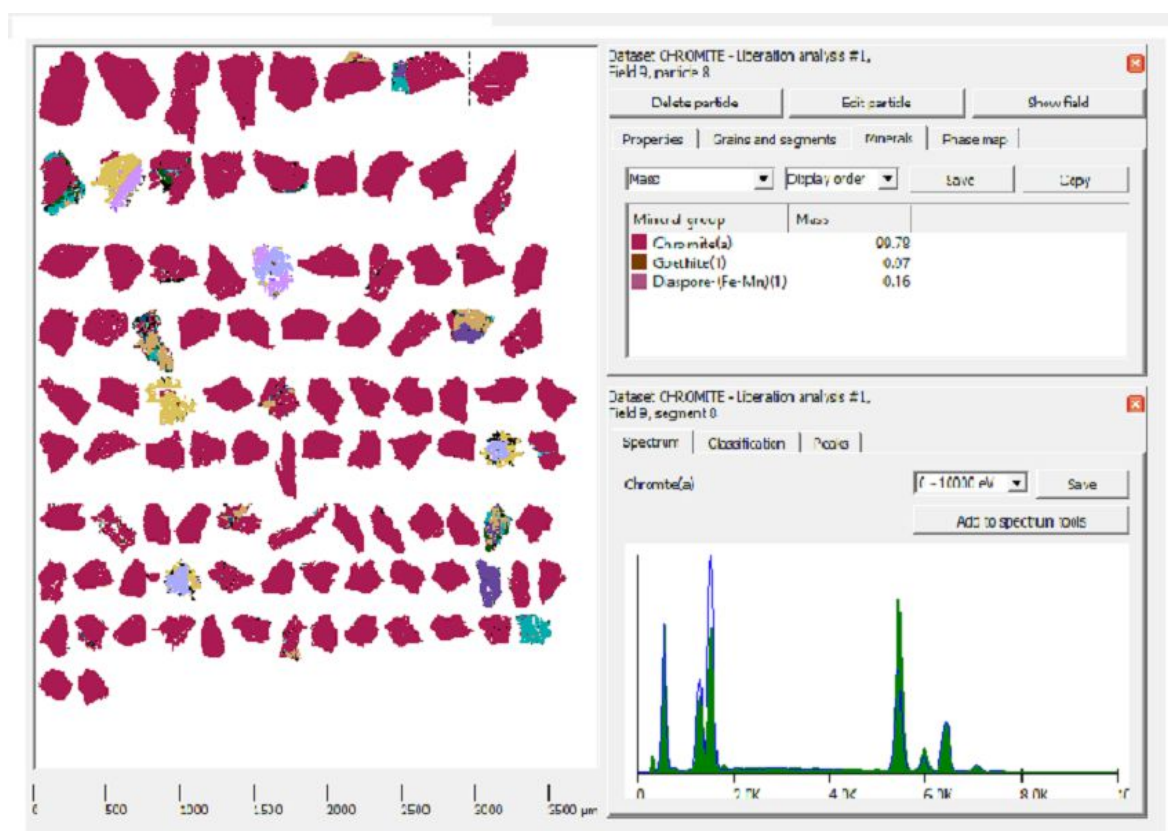



Figura 13. Partículas do mineral cromita corretamente classificadas são apresentadas na cor bordô

O ponto selecionado no interior da partícula inserida no enquadramento pontilhado exibe a comparação entre o espectro obtido, em verde, e o espectro padrão do banco de dados, em azul (Guia *Spectrum*).

Como os constituintes dessa classe apresentam, em parte, composições químicas semelhantes, até mesmo em termos proporcionais, não há diferenças significativas de brilho de BSE e de intensidades de picos de elementos químicos, que possibilitem sua individualização imediata. Portanto, a definição das regras de classificação de alguns minerais selecionados exigiu maior acurácia na seleção e no processamento dos dados adquiridos.

Para os óxidos e hidróxido de ferro, um grande número de informações foi coletado de amostras de magnetita, hematita e goetita de diferentes depósitos minerais, com a finalidade de contemplar dados estatisticamente representativos adotando-se as seguintes regras de identificação propostas pelo software do sistema:

- Regra baseada em faixas de nível de brilho BSE (BSE Level): Como individualmente os óxidos Magnetita (Fe_2O_3. FeO), Hematita (Fe_2O_3) e o hidróxido, goetita (FeO (OH)) apresentam formulações químicas semelhantes, com os mesmos elementos majoritários, e teores em ferro bem distintos, o nível de brilho BSE, foi utilizado, a princípio, para diferenciá-los. Separadamente, estabeleceu-se as faixas de nível BSE para cada espécime, através de uma coleta de dados em massas mono minerais para cada um destes. Tal relação, na análise de uma assembleia mineral, onde tais óxidos estavam presentes, misturados, não se mostrou eficiente para diferenciá-los, pois o nível de brilho BSE mostrou ser influenciado, tanto pela granulometria da partícula, quanto pela posição da partícula no embutimento, ocorrendo uma superposição de tais faixas de valores máximos e mínimos
- Regra baseada na relação Fe/O (Ratio), conjuntamente com o nível de brilho BSE (BSE Level) nos vários experimentos, notou-se que programa TIMA não se utiliza das diferenças químicas entre os espécimes, logo, as faixas de valores máximos e mínimos estabelecidas se sobrepuseram, não sendo possível tal diferenciação, entre os citados óxidos de ferro, pela técnica apresentada.

  Aplicando esta regra, os valores ficaram como apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Valores da Regra Ratio Fe/O e Brilho BSE para hematita e magnetita obtidos

	Fe/O		**Brilho BSE**	
	Máximo	Mínimo	Mínimo	Máximo
Hematita	2.0	9.85	31.0	38.9
Magnetita	4.3	5.80	35.0	47.0

A tabela 4 apresenta os valores da regra para a identificação dos óxidos de ferro, em conjunto, hematita/magnetita

Tabela 4. Valores da regra adotada para hematita/magnetita

Hematita/Magnetita	**Fe/O**		**Brilho BSE**	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
	2	9.85	30	47

- Regra baseada na intensidade dos picos dos principais elementos químicos constituintes do espécime (*Intensity).* Como a goetita possui em sua constituição, elementos químicos distintos dos óxidos, dentre outros, tais como fósforo (P), Bário (Ba) com picos de intensidades relevantes, foi possível criar uma regra, distinguindo-a dos óxidos de ferro, hematita e Magnetita.

Donskoi et al. (2011) efetuaram um estudo comparativo entre análises de minério de ferro via analisador automatizado e análise de imagens de microscopia ótica de luz refletida, utilizando para tal duas amostras de minério hematítico-goetítico (sinter fines) de Pilbara, na Austrália. As imagens obtidas no microscópio ótico foram analisadas por um software que diferencia os minerais pelas propriedades de reflexão da luz. Segundo os autores, apesar de distinguir os principais óxidos e hidróxidos de ferro, o analisador automatizado apresentou dificuldades na distinção entre minerais ferrosos cujo conteúdo de 78 oxigênios é muito próximo, podendo classificar erroneamente minerais com composições químicas semelhantes, por exemplo, classificar hematita como magnetita.

Assim, tendo em vista, tais limitações consideraremos os óxidos de ferro, hematita e magnetita como um único espécime no banco de dados, hematite/magnetite.

Os sulfetos mais comuns já se encontravam no banco de dados original e foram corretamente classificados após a análise no sistema, apresentando poucas alterações relativas às regras de classificação ou à composição de espectros de EDS. Segundo Dana (1981), os minerais desse grupo são definidos pela associação de um elemento metálico ou de um elemento semi-metálico, contemplando as subclasses dos sulfetos, arsenetos, antimonetos, selenetos e teluretos. Suas composições químicas são definidas por diferentes cátions, à exceção de algumas espécies, circunstância que favorece a distinção destes minerais por regras de intensidade de pico de elementos químicos, já que os mesmos apresentam níveis de brilho de BSE equivalentes, variando

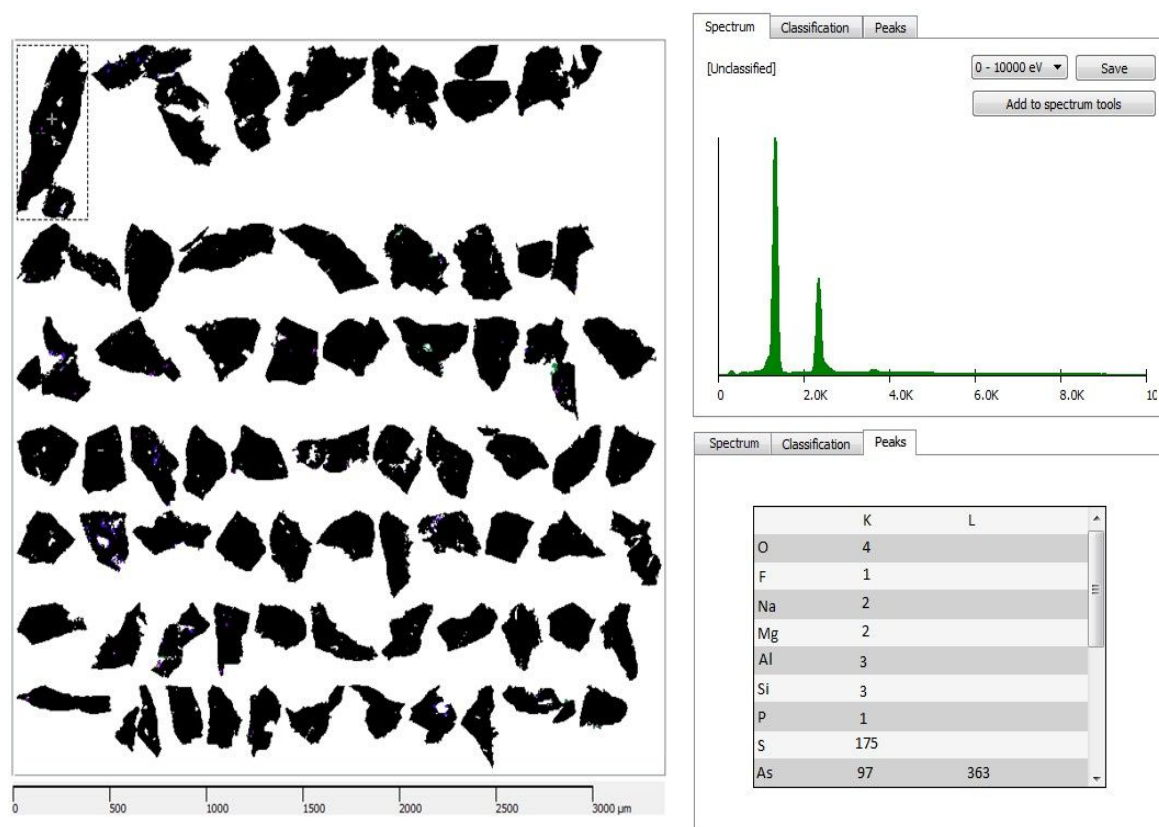
entre 40 e 60 %. Mesmo para minerais com composições químicas semelhantes, como pirita e pirrotita, foi possível estabelecer regras de classificação por intensidades de pico de elementos químicos, sem que houvesse sobreposição dos valores selecionados para cada espécie. A título de exemplo, as partículas do mineral realgar [AsS] foram incialmente especificadas como fases não classificadas. Para cada ponto, nas diversas partículas, foi determinado um espectro de raios-X e foram quantificados os picos de intensidade dos elementos químicos. A Figura 14 ilustra os dados obtidos para o mineral realgar na análise no sistema TIMA-MIRA, com o banco de dados original.

	K	L
O	4	
F	1	
Na	2	
Mg	2	
Al	3	
Si	3	
P	1	
S	175	
As	97	363

Figura 14. Partículas do mineral realgar especificadas como não classificadas são apresentadas na cor preta.

Um conjunto de medidas representativas das intensidades dos picos dos elementos que compõem a fórmula química do mineral realgar foi adquirido e os valores de intensidade mínimo e máximo de cada elemento foram utilizados para compor sua regra de classificação, selecionada como *Intensity,* pelas considerações expostas no item 3.1.4 para, assim, inseri-lo no banco de dados NanoLab_all, juntamente com suas propriedades importadas do Webmineral.

Após a reclassificação, as partículas foram corretamente identificadas como o mineral realgar e colorizados em azul. (Figura 15).

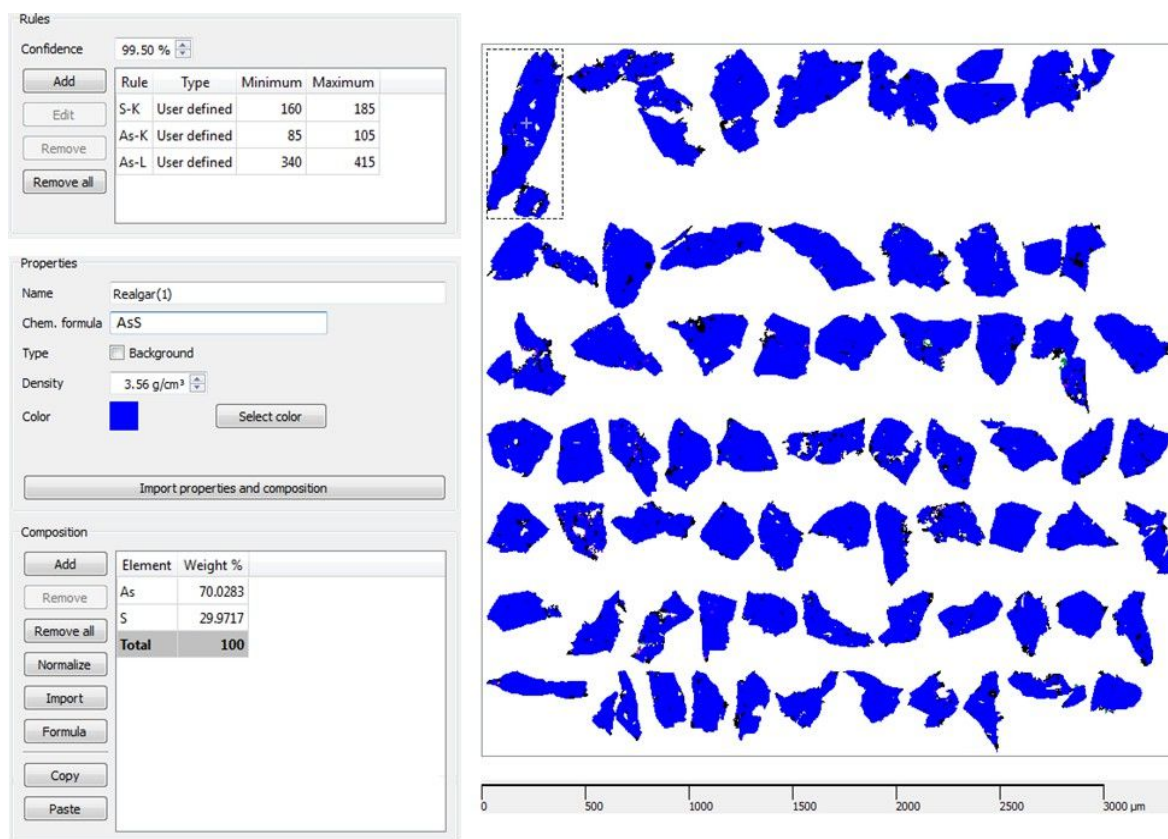



Figura 15. Definição da regra de classificação do mineral realgar.

Os espectros de raios-X coletados a partir das composições químicas foram obtidas pela análise semi-quantitativa de suas diversas partículas na ferramenta *Spectrum tools* e, após isso, foram importados para o banco de dados, juntamente com níveis de BSE, fundamentais na distinção dos sulfetos das espécies de outras classes minerais. Outros sulfetos, foram obtidos de forma análoga àquela ilustrada na Figura 12, bem como os níveis de BSE, como na Figura 13.

Os carbonatos selecionados constituem minerais de composição química simples, entretanto, verificou-se algumas discrepâncias relativas à não quantificação do elemento carbono pelo sistema. De tal forma, que as regras de classificação dos carbonatos foram, eventualmente, sobrepostas às regras dos minerais da classe dos óxidos. Solucionou-se tal problema pela criação de regras de classificação que incluem outros elementos químicos, além dos elementos da fórmula química do mineral em questão. Para tais elementos, que apresentam significativas variações na intensidade dos picos obtidos nos resultados das diferentes classes, analogamente ao método utilizado pelo fabricante para a definição do mineral calcita,

estabeleceram-se valores mínimos e máximos para os elementos cálcio, oxigênio, estanho e antimônio.

Analogamente, as partículas do mineral rodocrosita [$MnCO_3$] foram especificadas, em parte, como partículas não classificadas e, em parte, erroneamente, como o mineral pirolusita [MnO_2] como apresentado na Figura 16.

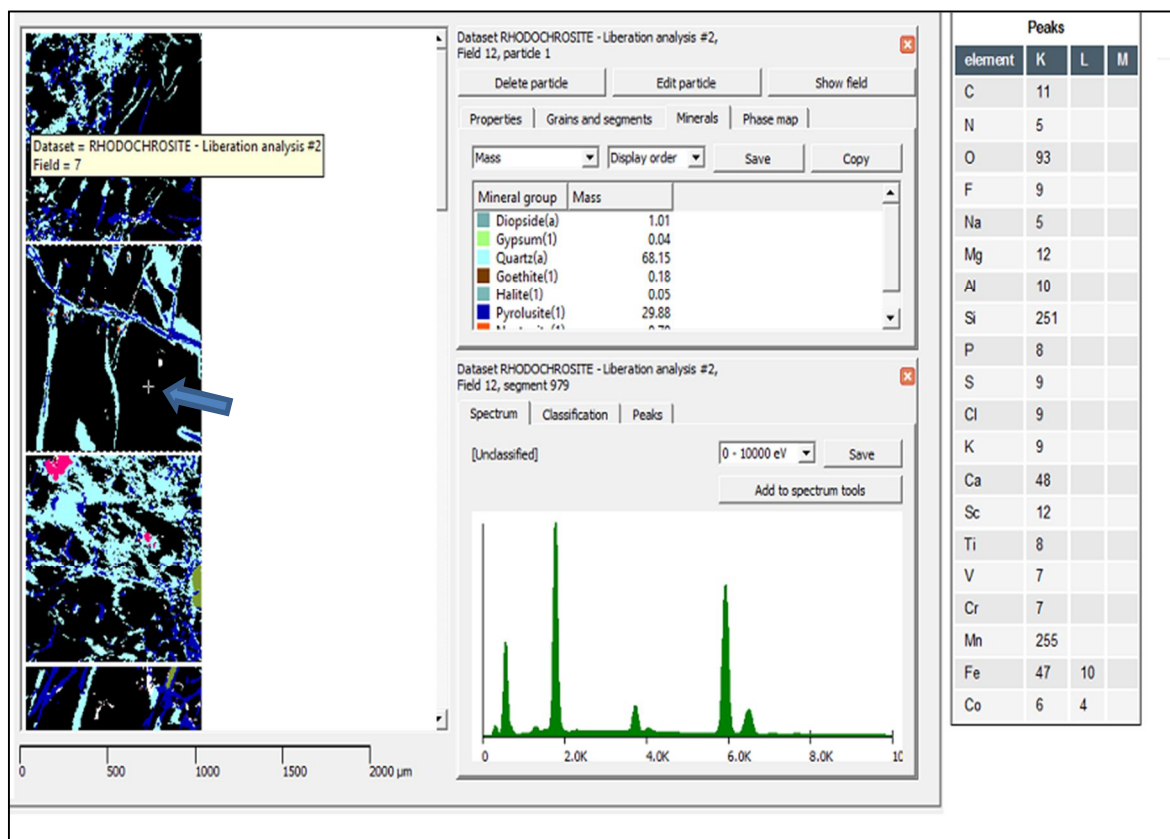



Figura 16. Partículas do mineral rodocrosita especificadas como não classificadas são apresentadas, na cor preta e a pirolusita na cor azul escuro. Para o ponto selecionado no interior da partícula, indicado pela seta, foram atribuídos um espectro de raios-X (Guia *Spectrum*) e um conjunto de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Peaks*).

Um conjunto de medidas representativas das intensidades dos picos dos elementos que compõem a fórmula química do mineral rodocrosita foi adquirido e para tal não ser especificado erroneamente como o mineral pirolusita, já que o elemento carbono não é quantificado, em sua regra, além dos elementos manganês e oxigênio, incluiu-se o elemento rubídio, que apresenta valores de intensidade de picos superiores àqueles detectados na pirolusita. Assim, utilizou-se os valores de intensidade mínimo e máximo de cada elemento para compor a regra de sua

classificação, inserindo-o no novo banco de dados, juntamente com suas propriedades importadas do Webmineral.

Após a reclassificação, as partículas foram corretamente identificadas como o mineral Rodocrosita (Figura 17). Coletou-se os espectros de raios-X a partir das composições químicas de cada partícula pela análise semi-quantitativa na ferramenta *Spectrum tools*, importando-os, após, para o banco de dados.

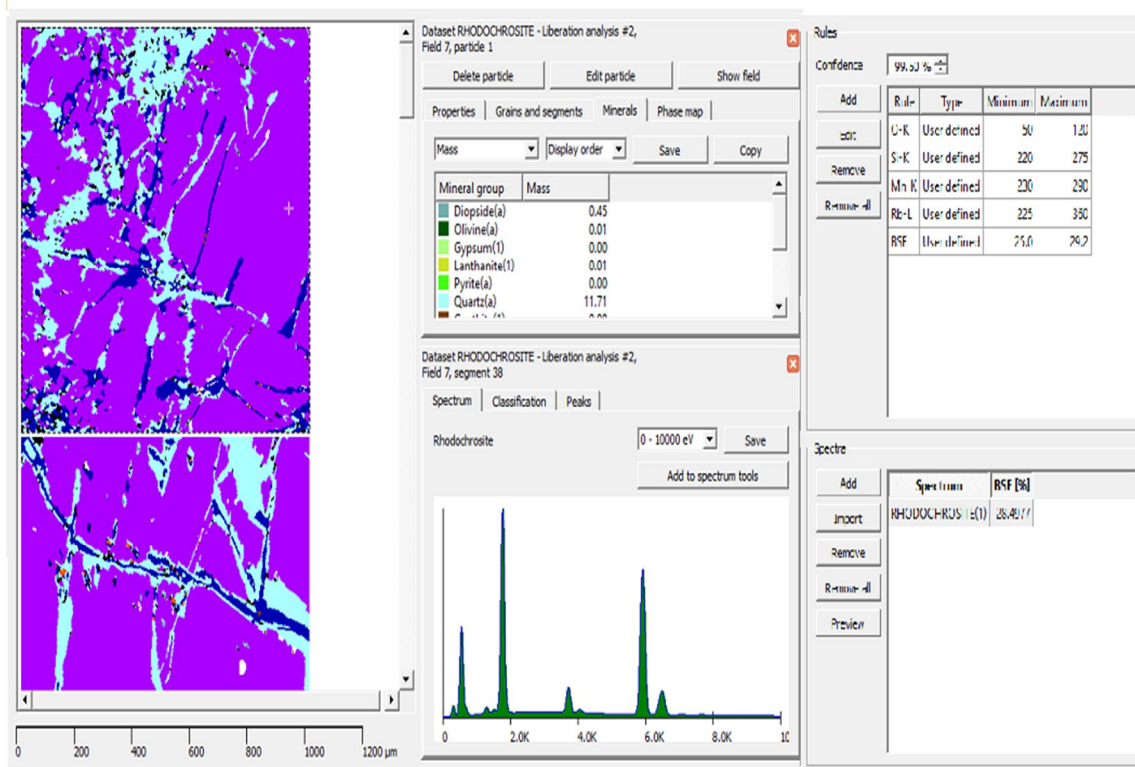



Figura 17. Correta Classificação do mineral Rodocrosita

Os fosfatos, sulfatos, halóides e elementos nativos não apresentaram dificuldades no estabelecimento das regras de identificação por intensidade de pico de elementos químicos, em função de suas composições químicas bem definidas, facilmente reconhecidas e interpretáveis na análise do sistema. Pequenas variações na composição química dos minerais, como monazita, foram contempladas com a adição de espectros de EDS juntamente à definição do mineral no banco de dados. No entanto, o mineral frondelita [$Mn^{2+}Fe_4(PO_4)_3(OH)_5$] foi, em parte, especificado como fase não classificada e, em parte, classificado incorretamente como o mineral jacobsita [$Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4$], após a análise pelo sistema (Figura 18).

O mineral jacobsita apresenta uma regra de classificação constituída por oxigênio, manganês e ferro, e como o mineral frondelita apresenta os mesmos elementos químicos em sua composição, houve uma sobreposição parcial da intensidade de picos desses elementos.

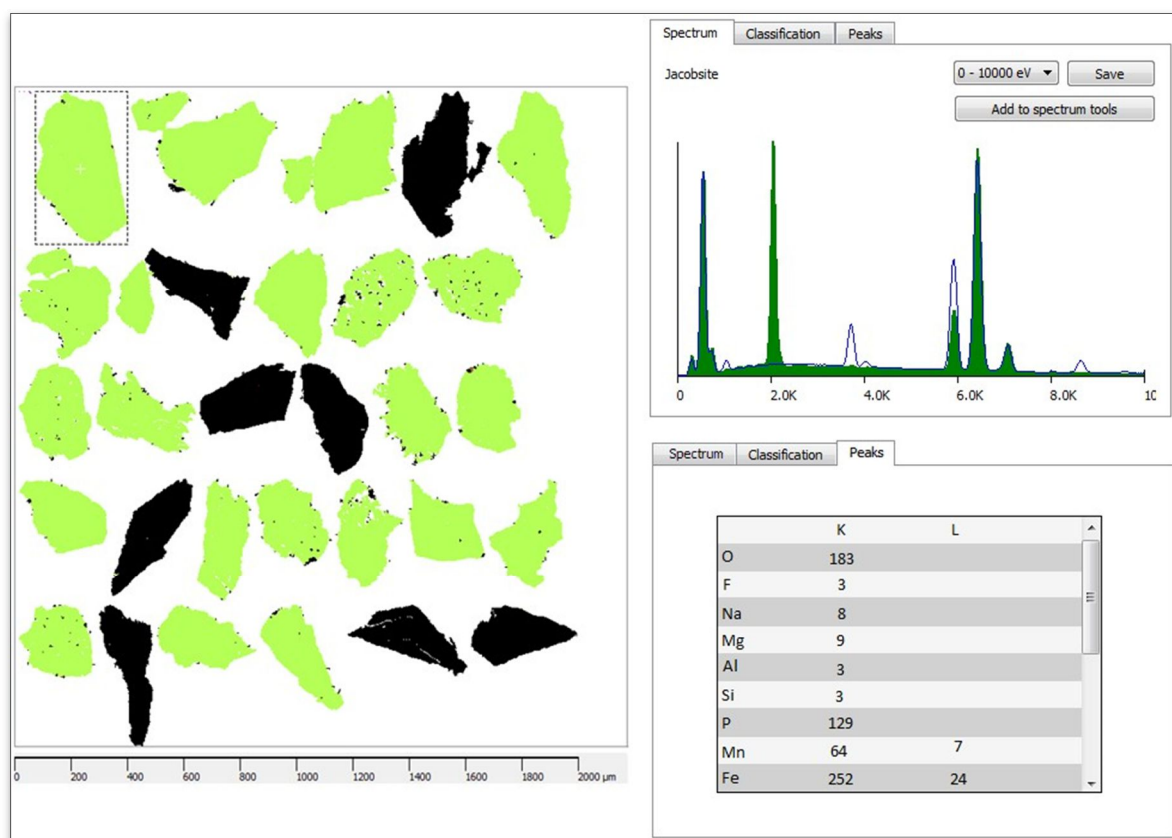



Figura 18. Partículas do mineral frondelita especificadas como não classificadas e erroneamente como jacobsita são apresentadas, respectivamente, na cor preta e na cor verde. Para o ponto selecionado no interior da partícula inserida no enquadramento pontilhado foi atribuído um espectro de raios-X (Guia *Spectrum*) e um conjunto de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Peaks*), bem como para todas as partículas classificadas erroneamente e as não classificadas.

Um conjunto de medidas representativas das intensidades dos picos dos elementos componentes da fórmula química do mineral frondelita foi adquirido e os valores de intensidade mínimo e máximo de cada elemento em cada partícula deste, e analogamente aos casos anteriores, utilizou-se tais, para compor a sua regra de classificação, selecionada como *Intensity*, inserindo-o no banco de dados, juntamente com os espectros característicos das partículas.

Após a reclassificação, tais partículas foram identificadas de forma correta, como o mineral frondelita (Figura 19), diferenciando-se da jacobsita pela inserção do elemento fósforo em sua

regra de classificação, cujos valores definidos não se sobrepõem aos verificados para a frondelita.

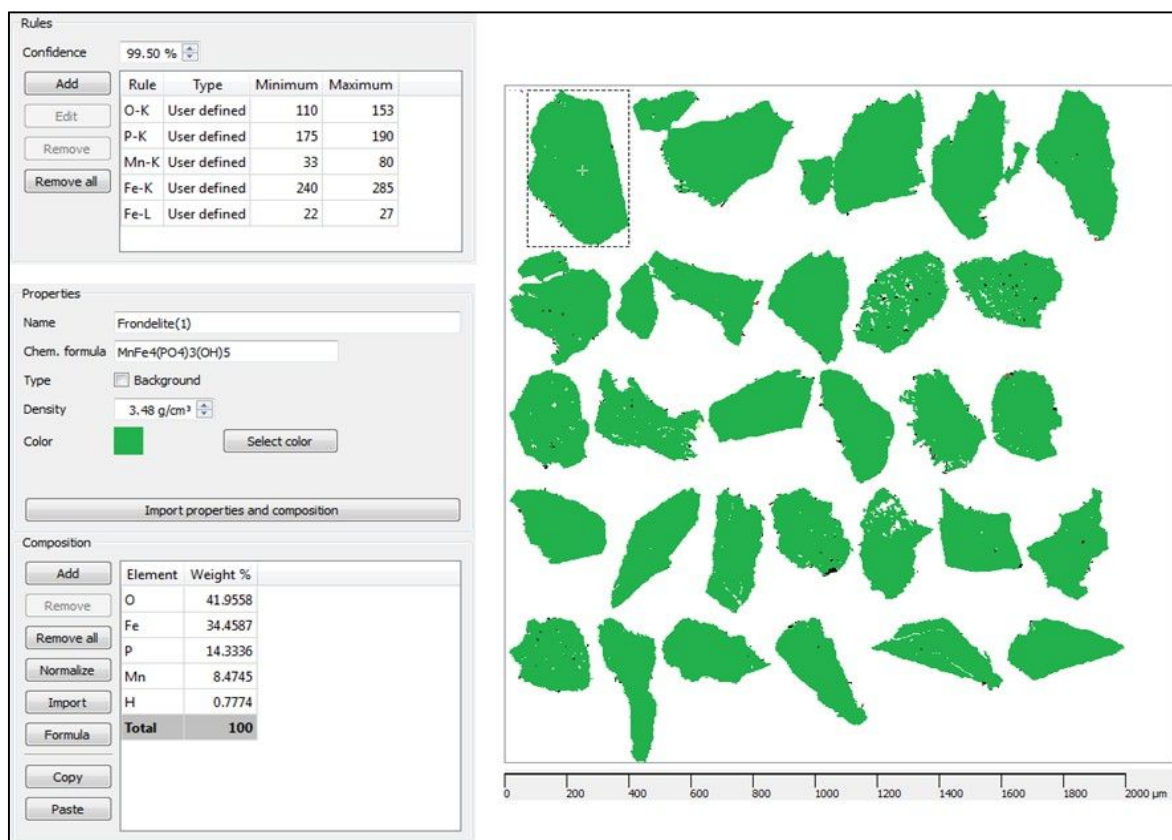



Figura 19. Definição da regra de classificação do mineral frondelita por meio de valores máximos e mínimos de intensidade de picos de elementos químicos (Guia *Rules*) e importação das propriedades do mineral do Webmineral (Guia *Properties* e *Composition*) e sua reclassificação, com as partículas especificadas corretamente como o mineral frondelita, apresentadas na cor verde.

Neste caso, em particular, verifica-se que o espectro de raios-X é uma ferramenta de comparação entre um resultado obtido e uma fase que se encontra inserida no banco de dados do sistema, como exposto na figura 20.

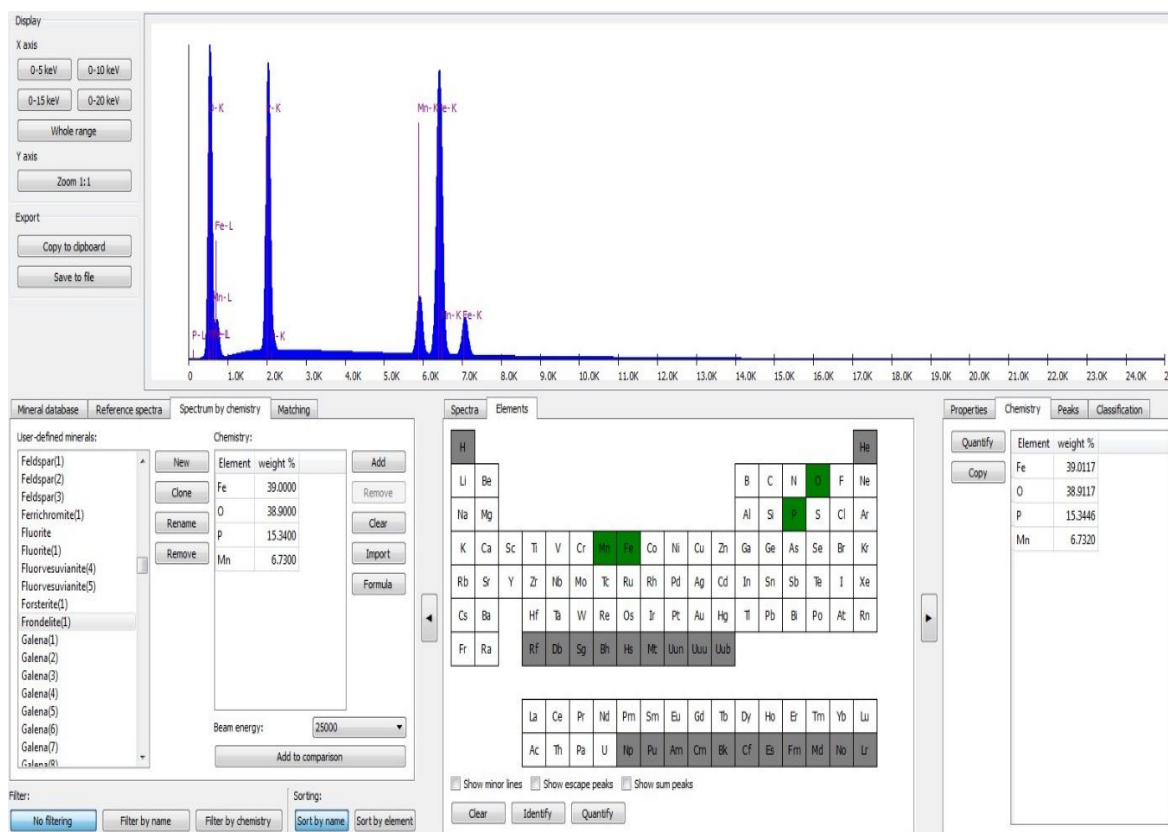



Figura 20. Quantificação (Guia *Chemistry*) e simulação (Guia *Spectrum by Chemistry*) de espectro de raios-X da partícula selecionada por meio da ferramenta *Spectrum* Tools, posteriormente adicionado ao banco de dados.

5.2. Aplicações do banco de dados

5.2.1. Caracterização mineralógica de amostra de minério de ferro

5.2.1.1. Mapeamento de Raios-X das fases minerais

Para apresentação dos dados de uma Análise de Liberação, utilizando o novo banco de dados de classificação mineral, foi selecionada uma amostra de minério de ferro, de granulometria superior a 53 micrômetros. As imagens BSE e de fases primárias (Figura 22 A e B), o mosaico multi-imagem (Figura 21), os diagramas de distribuição de massa mineral e de massa elementar (Figuras22 e 23), o gráfico de distribuição do tamanho de partículas (Figura 24), a complexidade de associação de partículas e a liberação de partículas (Tabelas5 e 6) são mostrados a seguir.

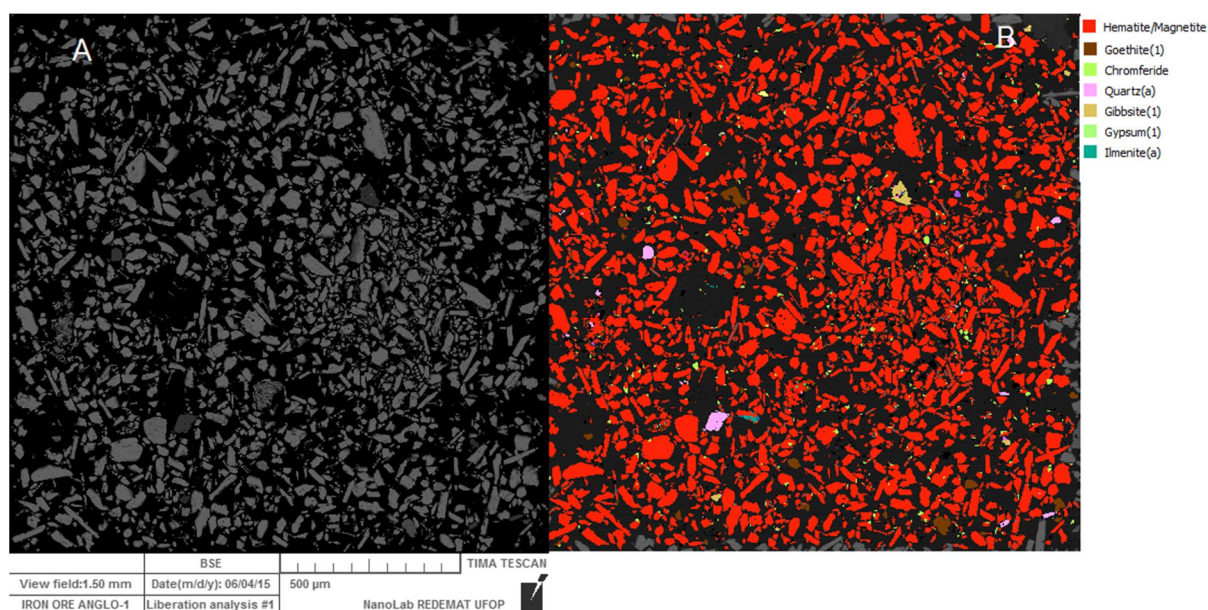



Figura 21. (A) Imagem BSE e (B) imagem de fases primárias de seção polida de uma amostra de minério de ferro.

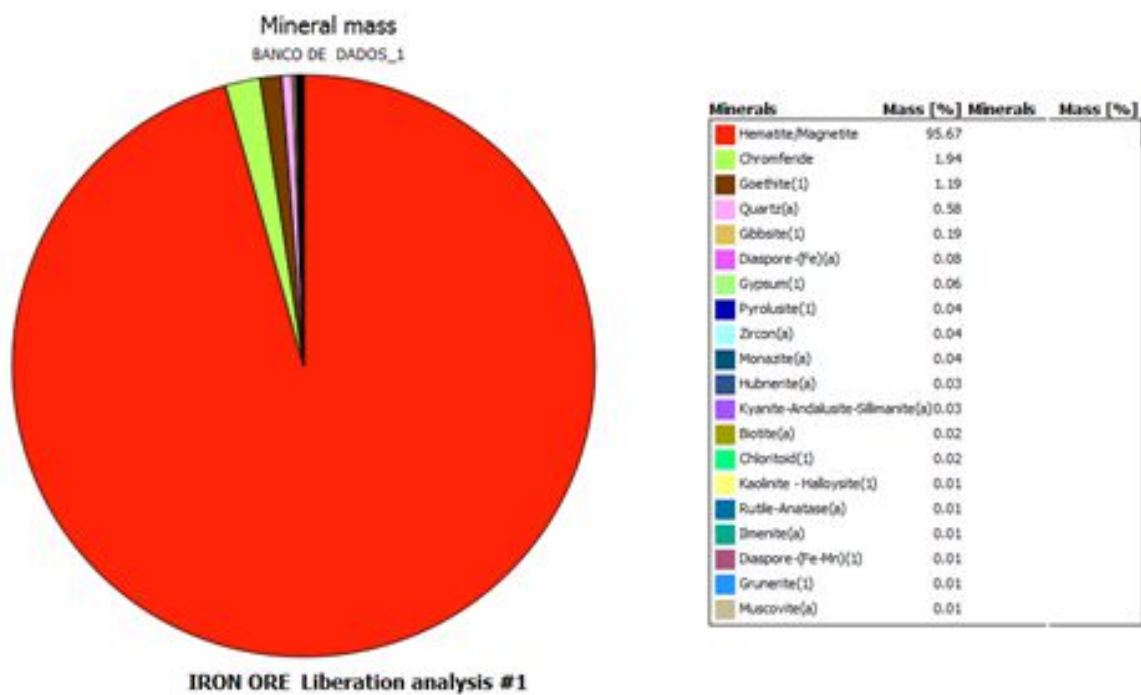



Figura 22. Diagrama de distribuição de massa mineral de uma amostra de minério de ferro.

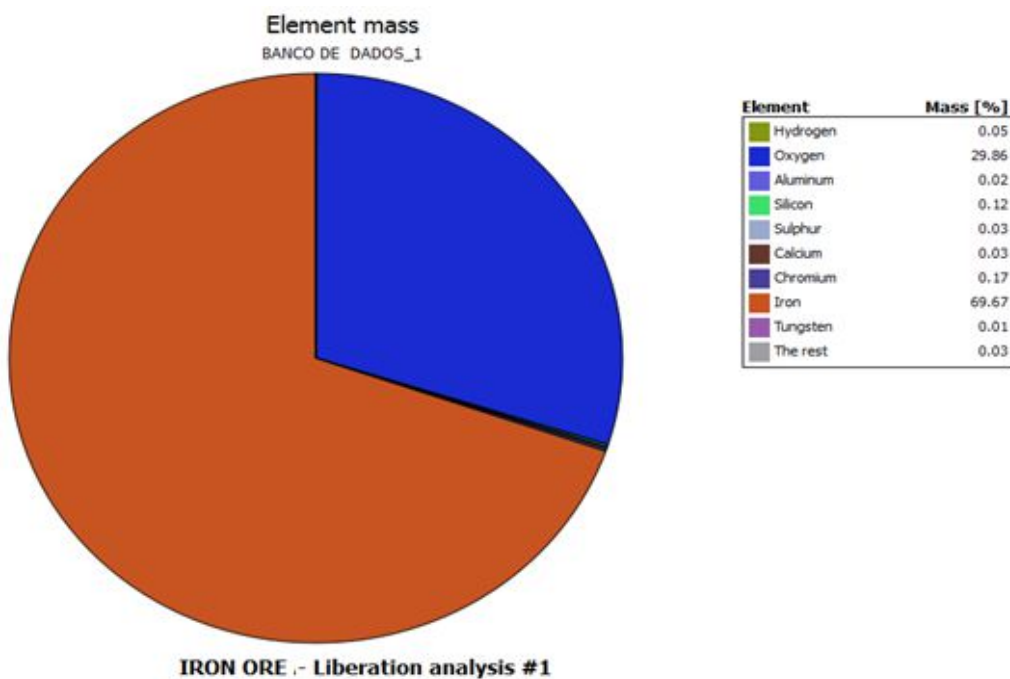



Figura 23 Diagrama de distribuição de massa elementar de uma amostra de minério de ferro.

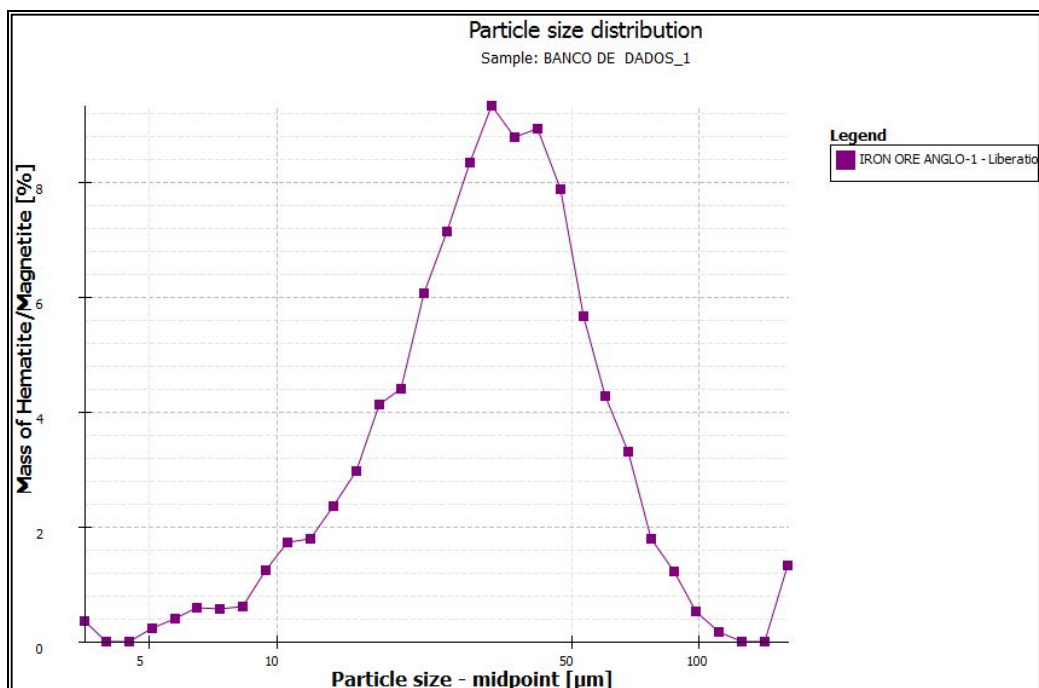



Figura 24. Gráfico de distribuição de tamanho de partículas de amostra de minério de ferro

Tabela 5. Complexidade da associação de partículas

Min. groups / Mass [%]	Hematite/Magnetite
IRON ORE Liberation analysis #1	
Free particles	72.35
Binary particles	21.78
Complex particles	5.87
Total	**100.00**

Tabela 6. Liberação de partículas em função da área superficial das partículas.

Surface area of Hematite/Magnetite [%] / Mass of Hematite/Magnetite [%]	IRON ORE - Liberation analysis #1
<10 %	0.03
>10<20 %	0.04
>20<30 %	0.05
>30<40 %	0.09
>40<50 %	0.11
>50<60 %	0.20
>60<70 %	0.56
>70<80 %	0.75
>80<90 %	4.31
>90<100 %	19.96
Liberated	73.90
Total	**100.00**

5.2.2. Estudo de caso: Mineralogia quantitativa em faixas ultrafinas de um minério de ferro do quadrilátero ferrífero.

Os minérios de ferro brasileiros são constituídos basicamente de hematita (Fe2O3) e quartzo (SiO2). A maioria das empresas de mineração tem utilizado o processo de concentração por flotação reversa, que consiste em separar os compostos minerais de ganga "deprimindo" o mineral de valor (hematita). Porém, a maioria desses minérios é friável, e geram grandes quantidades de ultrafinos que prejudicam tratamentos posteriores e, portanto, são retirados do processamento através de separação em hidro ciclones (deslamagem).

Em todas as etapas do processo é de grande importância a caracterização mineralógica esse material. Normalmente a mineralogia quantitativa é realizada a partir da separação por faixas granulométricas através dos processos de peneiramento e ciclosizer, seguida da caracterização mineralógica pelas técnicas de micoscopia ótica.

Neste estudo de caso, apresenta-se uma análise mineralógica automatizada por mev/eds, tendo como base um banco de dados minerais desenvolvido especificamente para o material analisado, dispensando a necessidade da separação prévia das partículas por faixas granulométricas.

Para este minério, foram consideradas apenas as fases de concentração superior a 0,2% e ainda definidas fases minerais por associação de mais de um mineral individual, de forma a apresentar apenas dados mineralógicos relevantes ao processo mineral subsequente.

Por limitação da tecnologia, como, anteriormente, exposto, os minerais hematita e magnetita foram agrupados, bem como definiu-se o grupo agrega complementar, para distinção dos minerais hematita e magnetita cujo conhecimento é de fundamental importância para muitos processos minerais. Para a amostra especifica vale salientar que análises por microscopia ótica da fração global identificaram menos de 2% de magnetita, no entanto, sendo manteve-se a nomenclatura Hematita/Magnetita, por ser um resultado oriundo apenas da técnica aqui desenvolvida.

Abaixo, na tabela 7 apresenta-se a distribuição mássica percentual de cada uma das fases minerais presentes.

Tabela 7. Distribuição mássica das fases minerais presentes na alimentação

Minerals / Mass [%]	**Iron Ore**
Hematita Magnetita	83,03
Goethite(1)	12,4
Quartz	3,6
Clay Aggregate	0,68
Muscovite	0,22
Enstatite-(Fe)(a)	0,02
The rest	0,05
Total	100

A tabela 8 e a Figura 25 apesentam, por sua vez, a distribuição mássica por faixas granulométricas de necessidade de separação física por faixas granulométricas. Tal avanço tecnológico dispensa a necessidade de separação física por faixas granulométricas para o estudo de caracterização mineralógica do material em estudo.

Tabela 8: Distribuição mineral mássica por faixa granulométrica

Room						
Granulometric Range	Hematite/Magnetite	Goethite	Quartz	Clay Aggregate	Muscovita	Enstatita
<3.0 µm	0,26	1,46	0,01	0,12	**0,03**	**0**
>3.0<4.6 µm	0,68	1,96	0,01	0,11	0,04	0
>4.6<6.9 µm	2,85	2,96	0,06	0,13	0,06	0
>6.9<11 µm	7,25	2,48	0,12	0,05	0,04	0,01
>11<16 µm	15,25	1,98	0,21	0,03	0,03	0
>16<24 µm	23,57	1,03	0,47	0,02	0,01	0
>24<37 µm	21,12	0,37	0,69	0,01	0	0
>37<57 µm	9,41	0,09	1,05	0,02	0,01	0
>57<86 µm	1,9	0,07	0,89	0,19	0	0
>86<131 µm	0,73	0	0,08	0	0	0
>131<200 µm	0	0	0	0	0	0

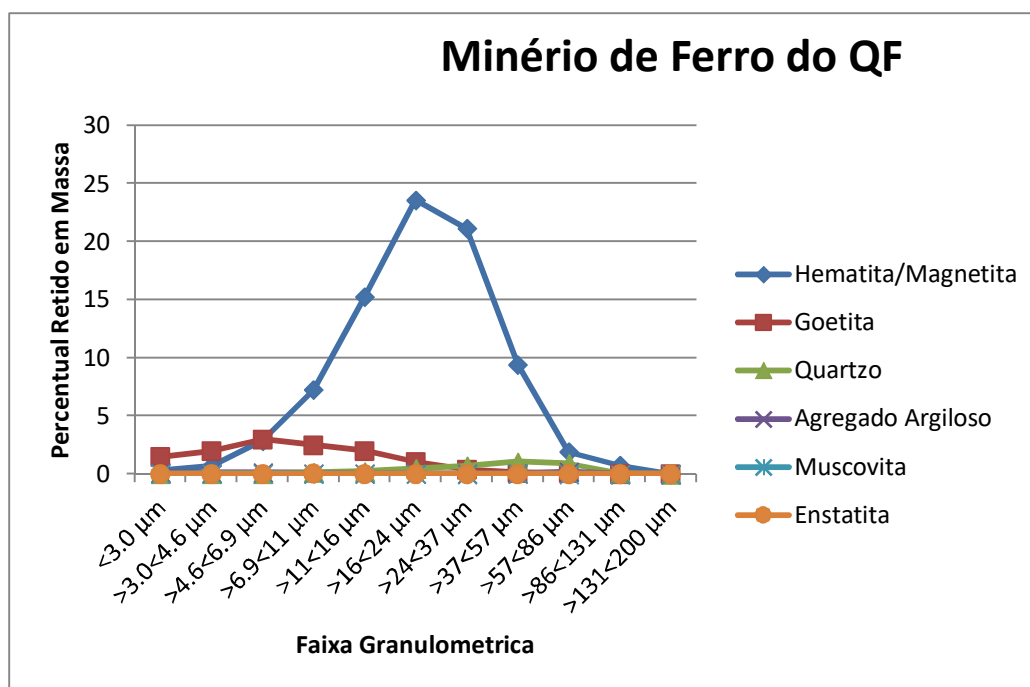



Figura 25: Distribuição mássica mineralógica por faixa granulométrica

5.2.3. Caracterização de mineralógica de minérios de elementos de terras raras – ETR

As terras-raras compreendem um grupo de 17 elementos químicos metálicos, de ampla distribuição na crosta terrestre, mas a baixas concentrações. Os elementos de terras-raras ou metais de terras-raras (abreviadas como TR) formam um conjunto de 17 elementos químicos que incluem o escândio (símbolo químico Sc), o ítrio (Y) e os 15 elementos da série dos lantanídeos [do lantânio (La) ao lutécio (Lu)]. O cério (Ce) é o mais abundante dos elementos de TR e o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre. Por sua instabilidade isotópica, o promécio (Pm) é o mais raro dos elementos de TR. Os elementos de TR são conhecidos desde 1787, quando o mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius descobriu o mineral gadolinita, um silicato de cério e ítrio, na localidade de Ytterby, na Suécia. Entretanto, somente em 1913, com o uso da espectrografia de raios-X, pelo físico inglês Henry Moseley, foi possível determinar o número exato de lantanídeos que completaria o conjunto de elementos de TR. Ainda que abundantes, os minerais portadores de elementos de TR são difíceis de extrair, o que encarece sua produção. (Rocio, M.A.R, et al, 2012).

5.2.3.1. Caracterização Mineralógica Automatizada

Neste trabalho foram analisadas 5 seções polidas de amostras de um minério sulfetado contendo elementos terras raras, ETR, utilizando-se os parâmetros de medidas constantes na Figura 26

Parameter	Value
Measurement	
Measurement type	Bright phase search - pa...
Comment	
Fields	
Layout	Automatic
Width[μm]	1500
Gap[μm]	0
Safe guard[μm]	0
Overlap[μm]	0
Optimization	Speed
Empty fields	Keep
Acquisition	
Pixel spacing[μm]	3
Minimum brightness[%]	15
Maximum brightness[%]	100
X-ray mapping resolution	High resolution mapping
X-ray counts	1000
Constraints	
Maximum minutes	Unlimited
Maximum particles	Unlimited
Maximum fields	Unlimited
Phases	
Separation of phases	10
Particle detection	
Separation of touching particles	1
Minimum particle size[μm]	Unlimited
Maximum particle size[μm]	Unlimited
Boundary particles	Measure

Parameter	Value
Bright phase search	
Minimum brightness[%]	60
Maximum brightness[%]	100
Min. bright phase area[px]	Unlimited
Min. bright phase size[μm]	Unlimited
Extra images	
Channels	Not used
Attenuation	Not used
Tail reduction	Not used
Acquisition time estimation	
Bright phases per field	2
Avg. particle size[μm]	100
Particles per field	20
Sample type	Resin block 30 mm
Shape	Circle
Sample diameter	26
Hardware profile	
Calibration set point	Standard set point

Figura 26. Parâmetros de Medição Bright Phase Search – Minério Elementos de Terras Raras.

A figura 27 apresenta o mapeamento de todas as fases com brilho BSE na faixa admitida, entre 60 e 100%, classificadas através do Banco de Dados NanoLab All (Ver.22).

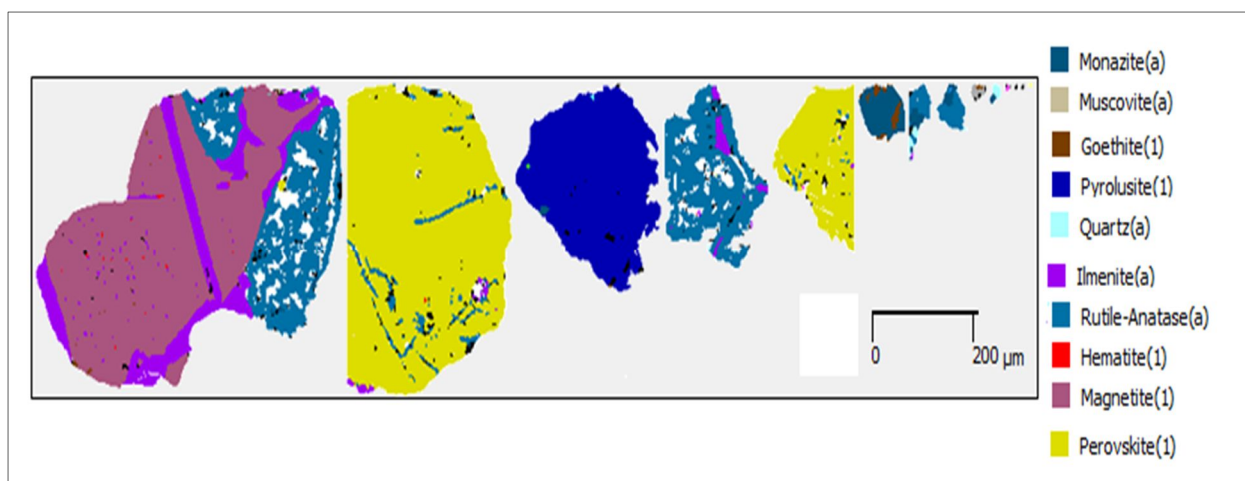



Figura 27. Mapa de Fases - modo Bright Phases Analysis – Minério sulfetado contendo ETR.

A Tabela 9 expressa a distribuição mássica mineral (%) de todas amostras do minério sulfetado contendo ETR.

Tabela 9. Distribuição mássica mineral (%) nas amostras analisadas - ETR

Minerals / Mass [%]	**SAL110C-1**	**SAL110C-2**	**SAL110C-3 -**	**SAL120D-4**	**SAL120D-6**
Monazite (a)	0.17	1.10	96.97	0.43	1.40
Diaspore-(Fe-Mn)(1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
Galena(a)	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
Goethite(1)	0.00	0.08	3.03	0.18	1.37
Pyrolusite(1)	0.00	0.00	0.00	97.85	0.03
Ilmenite(a)	0.36	12.65	0.00	0.00	8.59
Rutile-Anatase(a)	3.98	29.48	0.00	0.00	35.50
Hematite(1)	0.38	1.33	0.00	0.00	20.22
Magnetite(1)	0.00	55.09	0.00	0.00	28.25
Gypsum(1)	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10
Quartz(a)	0.11	0.12	0.00	0.00	0.03
Apatite(1)	0.00	0.00	0.00	0.00	2.88
Perovskite(1)	94.87	0.08	0.00	0.00	1.27
Silver(a)	0.00	0.00	0.00	1.50	0.00
The rest	**0.02**	**0.06**	**0.00**	**0.03**	**0.19**
Total	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**

A tabela 10 expressa o grau de liberação da partícula de interesse, Monazita (La, Ce, Nd) PO_4 em função da área superficial.

Tabela 10. Grau de Liberação da monazita: em função da área superficial das partículas.

Surface area of Monazite(a) [%] / Mass of Monazite(a) [%]	**SAL110C-1**	**SAL110C-2**	**SAL110C-3**	**SAL120D-4**	**SAL120D-6**
<10 %	100.00	58.11	0.00	100.00	37.74
>10<20 %	0.00	0.00	0.00	0.00	19.39
>20<30 %	0.00	41.89	0.00	0.00	1.66
>30<40 %	0.00	0.00	0.00	0.00	1.74
>40<50 %	0.00	0.00	0.00	0.00	1.21
>50<60 %	0.00	0.00	0.00	0.00	3.79
>60<70 %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60
>70<80 %	0.00	0.00	0.00	0.00	1.58
>80<90 %	0.00	0.00	0.00	0.00	1.68
>90<100 %	0.00	0.00	100.00	0.00	4.48
Liberated	0.00	0.00	0.00	0.00	26.12
Total	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**

5.2.4. Caracterização mineralógica automatizada de um minério de ouro

Nesta etapa foram analisadas 9 seções polidas contendo porções de uma amostra de minério de ouro, proveniente da região norte do estado do Pará, designadas pela nomenclatura PP-A a PP-J, todas réplicas de uma mesma amostra.

A amostra foi homogeneizada e quarteada, fornecendo as 9 réplicas citadas. Para tal análise adotaram-se os parâmetros de medição constantes na Figura 28.

Parameter	Value
Measurement type	Bright phase searc...
Comment	
Fields	
Layout	Manual
Width[µm]	1500
Gap[µm]	Not applicable
Safe guard[µm]	Not applicable
Overlap[µm]	Not applicable
Optimization	Speed
Empty fields	Keep
Acquisition	
Pixel spacing[µm]	2
Minimum brightness[%]	60
Maximum brightness[%]	100
X-ray mapping resolution	High resolution m...
X-ray counts	2000
Constraints	
Maximum minutes	Unlimited
Maximum particles	Unlimited
Maximum fields	Unlimited
Phases	
Separation of phases	10
Particle detection	
Separation of touching particles	1
Minimum particle size[µm]	Unlimited
Maximum particle size[µm]	Unlimited
Boundary particles	Discard

Parameter	Value
Bright phase search	
Minimum brightness[%]	60
Maximum brightness[%]	100
Min. bright phase area[px]	Unlimited
Min. bright phase size[µm]	Unlimited
Max. bright phase size[µm]	Unlimited
Phase filter	No filter
Extra images	
Channels	Not used
Attenuation	Not used
Tail reduction	Not used
Acquisition time estimation	
Bright phases per field	10
Avg. particle size[µm]	100
Particles per field	20
Sample type	Resin block 30 mm
Shape	Circle
Sample diameter	26
Hardware profile	
Calibration set point	Standard set point
Fields count	Unknown
Estimated time per field	Unknown
Estimated total time	Unknown

Figura 28: Parâmetros de medição adotados para o Minério de Ouro .

As figuras 29 e 30 apresentam o mapeamento de todas as fases associadas com o ouro, em todas as réplicas analisadas e classificadas, através do banco e dados NanoLab_all (Ver.22)

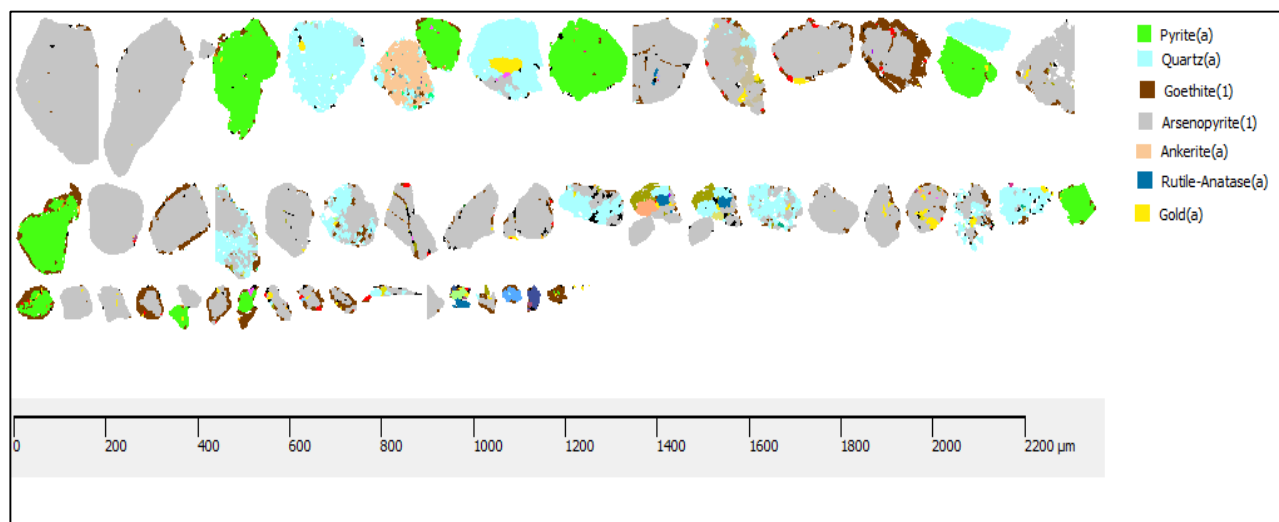



Figura 29: Mapeamento de Fases - Minério de Ouro - Bright Phase Search

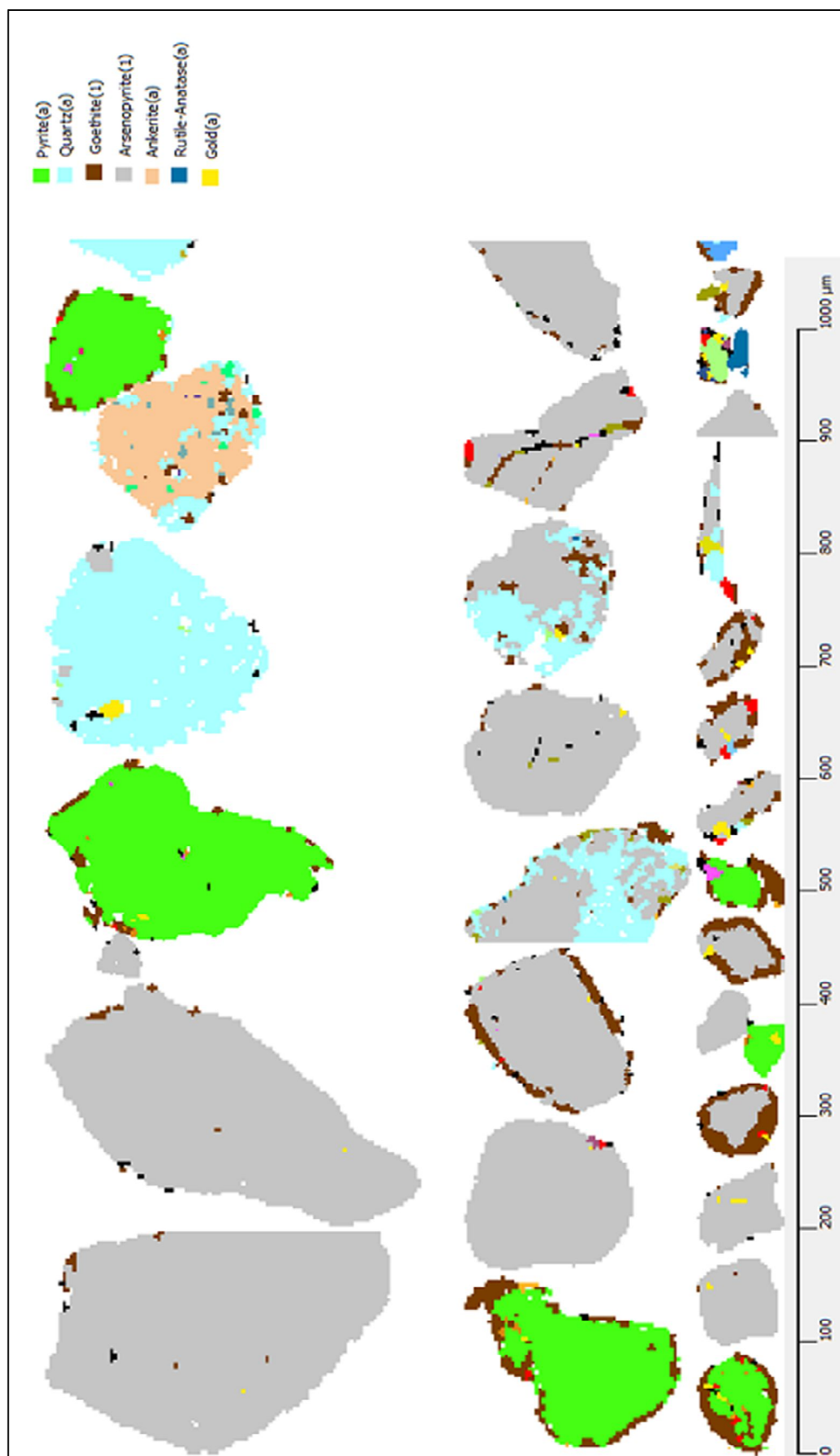



Figura 30. Detalhe do Mapa de Fases com partículas inclusas de ouro na cor amarelo.

A tabela 11 apresenta a distribuição mineralógica mássica nas réplicas da amostra de minério de ouro.

Tabela 11. Distribuição Mássica Mineral das réplicas na amostra de minério de ouro

Minerals /Mass [%]	PP-A	PP-B	PP-C	PP-D	PP-E
Moscovita(a)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.15
Goethite(1)	14.12	0.00	4.97	3.44	4.25
Lepidolite(1)	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00
Arsenopyrite(1)	46.32	0.00	92.63	70.94	85.53
Ilmenite(a)	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Hematite/Magnetite(1)	0.80	0.00	0.38	0.00	0.01
Gypsum(1)	0.13	0.00	0.02	0.12	0.06
Quartz(a)	35.72	0.00	0.04	23.63	4.50
Biotite(a)	0.00	0.00	0.13	1.34	0.64
Gold(a)	2.78	0.00	1.73	0.11	4.55
The rest	**0.04**	**0.00**	**0.09**	**0.17**	**0.05**
Total	**100.00**	**0.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**

Minerals / Mass [%]	PP-F	PP-G	PP-H	PP-I	PP-J
Moscovita(a)	0.00	0.00	2.05	0.00	0.02
Goethite(1)	8.55	2.04	2.66	1.88	5.50
Ankerite(a)	0.00	2.70	0.03	0.00	0.00
Lepidolite(1)	0.04	0.01	0.25	0.00	0.00
Arsenopyrite(1)	34.40	59.83	73.72	88.11	62.43
Cassiterite(a)	0.00	0.61	0.00	0.00	0.04
Galena(a)	0.07	0.25	0.03	0.00	0.42
Microcline(1)	0.00	0.00	0.75	0.00	0.01
Wolframite(1)	2.41	0.00	0.00	0.00	0.00
Baryte(a)	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Chalcopyrite(a)	0.00	0.01	0.12	0.00	0.00
Hematite(1)	0.50	0.11	1.00	0.45	0.30
Magnetite(1)	0.32	0.00	0.05	0.14	0.00
Rutile-Anatase(a)	0.72	0.00	1.18	0.22	0.12
Wurtzite	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Gypsum(1)	0.45	0.00	0.01	0.00	0.07
Pyrite(a)	43.28	23.32	0.00	7.06	0.00
Pyrrhotite(a)	0.35	0.07	0.00	0.00	0.00
Quartz(a)	4.79	7.38	5.83	0.06	18.68
Biotite(a)	0.00	0.07	2.33	0.05	0.24
Hubnerite(a)	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
Gold(a)	3.72	3.33	8.92	1.82	12.00
Arsp-Au(1)	0.00	0.00	0.98	0.00	0.00
The rest	**0.23**	**0.25**	**0.08**	**0.02**	**0.17**
Total	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**

A tabela 12 apresenta a distribuição mássica de elementos químicos nas réplicas da amostra de minério de ouro.

Tabela 12. Distribuição mássica de elementos químicos

Element / Mass [%]	PP-A	PP-B	PP-C	PP-D	PP-E	PP-F	PP-G	PP-H -	PP-I	PP-J
Oxygen	24.46	0.00	2.03	14.66	4.40	7.02	6.23	1.03	7.35	12.31
Aluminum	0.00	0.00	0.02	0.12	0.07	0.03	0.02	0.01	0.66	0.05
Silicon	16.69	0.00	0.07	11.39	2.26	2.29	3.52	**PP-I**	3.92	8.82
Sulphur	9.15	0.00	18.25	13.99	16.85	30.13	24.31	21.17	14.56	12.36
Potassium	0.00	0.00	0.01	0.15	0.07	0.01	0.01	0.00	0.54	0.04
Calcium	0.03	0.00	0.01	0.03	0.01	0.11	0.55	0.00	0.01	0.02
Titanium	0.05	0.00	0.00	0.05	0.03	0.43	0.00	0.13	0.72	0.08
Iron	25.36	0.00	35.16	26.59	32.06	38.42	33.25	35.11	27.90	25.11
Arsenic	21.31	0.00	42.62	32.64	39.35	15.83	27.53	40.54	33.92	28.72
Tungsten	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.51	0.00	0.00	0.00	0.00
Gold	2.78	0.00	1.73	0.11	4.55	3.72	3.33	1.82	9.90	12.00
The rest	**0.16**	**0.00**	**0.11**	**0.27**	**0.35**	**0.51**	**1.24**	**0.14**	**0.52**	**0.50**
Total	**100.00**	**0.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**

A tabela 13 apresenta os tipos e complexidades das partículas associadas ao ouro em todas as réplicas da amostra analisada.

Tabela 13. Tipos das associações das partículas com o ouro

Min. groups / Mass [%]	**Gold(a)**	**Min. groups / Mass [%]**	**Gold(a)**
PP-A - Bright phase search - particles		**PP-F - Bright phase search - particles**	
Free particles	0.00	**Free particles**	5.92
Binary particles	0.00	**Binary particles**	0.00
Complex particles	100.00	**Complex particles**	94.08
Total	**100.00**	**Total**	**100.00**
PP-B - Bright phase search - particles		**PP-G - Bright phase search - particles**	
Free particles	0.00	**Free particles**	0.39
Binary particles	0.00	**Binary particles**	0.00
Complex particles	0.00	**Complex particles**	99.61
Total	**0.00**	**Total**	**100.00**
PP-C - Bright phase search - particles		**PP-H - Bright phase search - particles**	
Free particles	0.00	**Free particles**	1.15
Binary particles	0.00	**Binary particles**	0.00
Complex particles	100.00	**Complex particles**	98.85
Total	**100.00**	**Total**	**100.00**
PP-D - Bright phase search - particles		**PP-I - Bright phase search - particles**	
Free particles	0.00	**Free particles**	0.00
Binary particles	0.00	**Binary particles**	0.00
Complex particles	100.00	**Complex particles**	100.00
Total	**100.00**	**Total**	**100.00**
PP-E - Bright phase search - particles		**PP-J - Bright phase search - particles**	
Free particles	0.00	**Free particles**	0.00
Binary particles	0.00	**Binary particles**	0.00
Complex particles	100.00	**Complex particles**	100.00
Total	**100.00**	**Total**	**100.00**

A tabela 14 apresenta a distribuição do tamanho de grão das partículas de ouro nas 8 réplicas da amostra analisada.

Tabela 14. Distribuição de tamanho de grão do ouro nas réplicas da amostra

Size range / Mass of Gold(a) [%]	Midpoint [µm]	PP-A	PP-B	PP-C	PP-D	PP-E
>0.10<2.0 µm	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>2.0<40 µm	8.9	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0
>40<800 µm	178.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Size range / Mass of Gold(a) [%]	Midpoint [µm]	PP-F	PP-G	PP-H	PP-I
>0.10<0.36 µm	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
>0.36<1.3 µm	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
>1.3<4.7 µm	2.5	4.7	1.6	5.1	1.2
>4.7<17 µm	8.9	95.3	10.9	94.9	48.1
>17<61 µm	32.3	0.0	87.5	0.0	50.8
>61<222 µm	116.6	0.0	0.0	0.0	0.0
>222<800 µm	421.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total		**100.0**	**100.0**	**100.0**	**100.0**

A tabela 15 apresenta o grau de liberação da partícula de ouro nas réplicas da amostra analisada.

Tabela 15. Grau de Liberação da partícula de ouro

Surface area of Gold(a) [%] / Mass of Gold(a) [%]	PP-A	PP-B	PP-C	PP-D	PP-E	PP-F	PP-G	PP-H	PP-I
<10 %	2.8	0.0	1.7	0.1	4.6	3.5	3.3	1.8	8.8
>10<20 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>20<30 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>30<40 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>40<50 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>50<60 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>60<70 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>70<80 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>80<90 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
>90<100 %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Liberated	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1
Total	**2.8**	**0.0**	**1.7**	**0.1**	**4.6**	**3.7**	**3.3**	**1.8**	**8.9**

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia específica de criação do banco de dados de minerais do sistema TIMA-MIRA, com uma abordagem mais abrangente de espécies e associações minerais associadas ao contexto geológico brasileiro. Esta metodologia envolveu uma sequência de etapas, desde a seleção, a preparação e análise de amostras minerais até o desenvolvimento sistemático do banco de dados, que tornou possível a identificação de novos minerais e a distinção de minerais anteriormente não efetuada com as limitações do banco de dados padrão do sistema, especialmente, no que diz respeito às espécies pertencentes à classe dos óxidos, que compõem um grande número de reservas e jazidas minerais brasileiros.

Neste processo, parte dos minerais selecionados foram normalmente inseridos no banco de dados, em função de suas composições químicas definidas, com suas intensidades picos de elementos químicos específicos, possibilitando a definição direta de suas regras de classificação. Entretanto, foram identificadas dificuldades associadas ao polimorfismo, às soluções sólidas e às composições químicas semelhantes.

Referente aos óxidos de ferro, hematite e magnetita, nos vários experimentos e aplicação de regras de classificação comprovou-se que o programa não se utiliza das diferenças químicas entre os espécimes, logo, as faixas de valores máximos e mínimos estabelecidas se sobrepuseram, não sendo possível tal diferenciação, entre os citados óxidos de ferro, pela técnica apresentada, sendo necessário a utilização de outras técnicas para tal.

Devidos às limitações da técnica, esta se mostra importante como uma técnica auxiliar na caracterização mineral, por sua rapidez, não se alijando do processo quaisquer outras técnicas complementares, como a microscopia ótica de luz refletida, difração de raios-X e o estudo cristalográfico por EBSD;

É importante enfatizar que o método desenvolvido não deve ser utilizado unicamente no estudo dos materiais de interesse, uma vez que em qualquer método de caracterização mineralógica, a qualidade dos resultados obtidos dependente da experiência e do conhecimento técnico-científico do operador, não prescindindo, pois, de validações subsequentes por técnicas complementares;

O processo de inserção de novos minerais é contínuo e sempre estará associado ao contexto geológico do minério estudado.

A aplicação da técnica abre novos campos de caracterização de materiais tais como compósitos, metálicos, as diversas escórias metálicas e até materiais biológicos, onde haja uma diferenciação química que possa ser detectada pelo sistema, nãos se restringindo apenas à caracterização mineral.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Álvarez, E., Fernándes Marcos, M.L., Vaamonde, C., Fernández-Sanjurjo, M.J., 2003. Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in spar, opens new areas for understanding the geological conditions the spontaneously occurring vegetation. The Science of the Total Environment and processes that are the keys to understanding ores and other 313, 158–197.

Arehart, Greg B. ; Chryssoulis, Stephen L. ; Kesler, Stephen E., 1993, Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits; implications for depositional processes. University of Michigan, Department of Geological Sciences Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, Vol.88(1), pp.171-185

Bradbury S. 1989. An Introduction to the Optical Microscope. Oxford, Royal Microscopy Society. 57 p

Bakken, B.M., Hochella, M.F., Marsall, A.F., Turner, A.M., 1989. High- resolution microscopy of gold in unoxidised ore from the Carlin Mine, and the potential for reduction of false positive readings Nevada. Economic Geology 84 (1), 71–179

Benvie, B. 2007. Mineralogical imaging of kimberlites using SEM-based techniques Minerals Engineering, Vol.20 (5), pp.435-443.

Bersan, S. M., et all, 2011. Estudo petrográfico/mineralógico das rochas mineralizadas de depósito Cu – Au Alemão, Carajás, PA, Brasil. Trabalho de conclusão de curso, Monografia n

Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Geológica

Bowen, N.L., 1913. The melting phenomena of the plagioclase feldspars. American and mineral compositional changes can be related to geological Journal of Science 35, 577–599.

Butcher A.R., Helms T.A., Gottlieb P., Bateman R., Ellis S., Johnson, N.W. 2000, Advances in the quantification of gold deportment by QEMSCAN. *In* Seventh Mill Operators Conference, Kalgoorlie, AusIMM, p. 267–272.

Bradbury J.P. 1989, Late Quaternary lacustrine paleo environments in the Cuenca de México Quaternary Science Reviews, Vol.8(1), pp.75-100

Cabri L.J., Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N., Gorkovetz V.Y. 2008. Study of native gold from the Luopensulo deposit (Kostomuksha area, Karelia, Russia) using a combination of electric pulse disaggregation (EPD) and hydroseparation (HS). *Minerals Eng.* **21**, 463–470.

Cabri L.J., Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N., Lastra R. 2006. Hydroseparation: a new development in process mineralogy of platinum-bearing ores. *CIM Bull.* **99** (1092), 1–7.

Chew D.M., Donelick R.A. 2012. Combined apatite fission track and U-Pb dating by LA-ICP-MS and its application in apatite provenance analysis. *In:* Quantitative Mineralogy and Microanalysis of Sediments and Sedimentary Rocks (P. Sylvester, Ed.). *Min. Assoc. Can. Short Course Series Volume* **42**, 219–248.

Cook, N.,Chryssoulis , Sl. 1990, Concetrations of invisible gold inhe common sulfides. Canadian Mineralogist, Vol.28, pp.1-16

Dana J. D. Manual de Mineralogia. São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 642 p.

Donskoi, E., Manuel, J.R., Austin, P., Poliakov, A., Peterson, M.J., Hapugoda, S., Comparative Study of Iron Ore Characterization by Optical Image Analysis and QEMSCANTM, Iron Ore Conference, Perth, WA, 11-13 Júlio, 2011.

Fandrich R., GU Y., Burrows, D., Moeller K. 2007. Modern SEM-based mineral liberation analysis. *Internat. J. Min. Process.* **84**, 310 – 320. FEI COMPANY (2012): Product datasheets for MLA 650 and 650F instruments.

FEI. 2015. Disponível em<http://www.fei.com/> Acesso em:27 de maio de 2015

Figuero A., Moeller K., Buhot M., Gloy G., Haberlah D. 2011. Advanced discrimination of hematite and magnetite by automated mineralogy. *In* Proceedings, 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), (M.Broekmans, *ed.*) 1-5 August 2011, Trondheim, Norway, p 197- 204.

Ford F.D., Wercholaz C.R., Lee A. 2011. Predicting process outcomes for Sudbury platinum-group minerals using grade-recovery modelling from Mineral Liberation Analyzer (MLA) data. *Can Mineral* **49**, 1627 - 1642.

Gaudin, A.M., 1958. Principles of Mineral Processing. McGraw Hill, New York, N.Y., pp. 70-90.

Ginibre, C., Wörner, G. ; Kronz, A.Crystal zoning as an archive for magma evolution elements, August 2007, Vol.3(4), pp.261-266

Goodall W. R., Scales, P. J. 2007. An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy.

Gottlieb P., Wilkie G., Sutherland D., Ho Tun, E. 2000. Using quantitative electron microscopy for process mineralogy applications. *J. Minerals & Materials Characterisation & Engineering* **52**, 24–27.

Grant G., Hall J. S., Reid A. F., Zuiderick M. 1976. Multicompositional particle characterisation using the SEM microprobe. In Scanning Electron Microscopy – Workshop on techniques for particulate studies in SEM. IIT Research Institute, Chicago, Illinois, 159–170.

Gu Y. Automated scanning electron microscopy based mineral liberation analysis. Na introduction to JKMRC/FEI Mineral Liberation Analyser. *J. Minerals & Materials Characterization & Engineering* **2**, 33-41.

Gu Y., Napier-Munn T. 1997. JK/Philips mineral liberation analyzer – an introduction. *In* Minerals Processing '97 Conf., Cape Town, SA, p. 2.

Jones, M.P., Cheung, T.S., 1988. Automatic method for finding gold grains in ores and mill products. Asian Mining, 73–81

Hall J. S. 1977. Composite mineral particles – analysis by automated scanning electron microscopy. PhD thesis, JKMRC, The University of Queensland, Brisbane.

Heinrich K. F. J. 1966. X-ray optics and microanalysis. *In* 4th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaing, P.Deschamps & J. Philibert, *eds.*), Hermann, Paris,p. 1509.

Hoal K.O., Stammer J.G., Appleby S.K., Botha J., Ross J.K., Botha P.W. 2008. Research in quantitative mineralogy: Examples from diverse applications. Minerals Engineering, 22, 402–408.

Hoal, K.O.,McNulty, T.P.,Schmidt, R., 2006. Metallurgical Advances and their Impact on Mineral Exploration and Mining. Society of Economic Geologists Special We 12. pp. 243–261.

Kelvin M.A., Sylvester P.J., Cabri L.J. 2011. Mineralogy of rare occurrences of precious-metal-enriched massive sulfide in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co Ovoid Deposit, Labrador, Canada. *Can Mineral* **49**, 1505 – 1522

Keulen N., Frei D., Riisager P., Knudsen C. 2012. Analysis of heavy minerals in sediments by Computer-controlled Scanning Electron Microscopy (CCSEM): principles and applications. *In* Quantitative Mineralogy and Microanalysis of Sediments and

Sedimentary Rocks (P. Sylvester, Ed.). *Min. Assoc. Can. Short Course Series Volume* **42**, 167-184 (this volume).

King R.P., Schneider C.L. 1993. An effective SEM-based image analysis for quantitative mineralogy. *KONA* **11**, 165-177.

Lorenzen, L.,van Deventer, J.S.J, june 1992,Electrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation Hydrometallurgy, Vol.30(1-3), pp.177-194

Luhr, J.F., Melson, W.G., 1996. Mineral and composition in June 15, 1991 pumices: evidence for dynamic disequilibrium in the Pinatubo dacite. In: Punogbayan,

Gold Deposit. Northeastern Nevada, Colorado School of Mines, Master of R.S,

Fire and Mud Eruptions of Lahars of Mount Pinatubo, Science Thesis, 85 pp.

1993. Philippines, pp. 733–750.

Marsden, J., House, I., 1992. The Chemistry of Gold Extraction. Ellis Horwood Ltd., Chichester, West Susse

Miller, P. R., Reid A. F., Zuiderwyk M. A. 1982. QEM-SEM Image Analysis in the Determination of Modal Assays, Mineral Associations and Mineral Liberation. In: IMPC, 14, Toronto, 3(8): 8-23

Neumann, et al. The Evolution of the Upper Mantle beneath the Canary Islands: Information from Trace Elements and Sr isotope Ratios in Minerals in Mantle Xenoliths

Journal of Petrology, 2004, Vol.45 (12), pp.2573-261

Nery G. P., Ulsen C., Kahn H., Tassinari M. M., Uliana D. 2014. Caracterização de ouro por análise de imagem automatizada por feixe de elétrons. *Holos*, **3**: 35-43

Petersen L., Dahl C. K., Esbensen K. H. 2004. Representative mass reduction in sampling: a critical survey of techniques and hardware. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,* **74**, 95-114

Petruk, W., 1989. The MP-SEM-IPS image analysis system: short course handbook. Image analysis in earth science. In: W. Petruk (Ed.) CANMET, Ottawa, Canada, 16, pp. 37–42

Purdey,M.,2006, Anti-lactoferrin toxicity and elevated iron: The environmental prerequisites which activate susceptibility to tuberculosis infection Medical Hypotheses, Vol.66(3), pp.513-517.

Rocio, M.A.R., et al., 2012, "Terras-raras: situação atual e perspectivas." *BNDES Setorial, n. 35, p. 369-420*.

Sandman D., Gutzmer J. 2013. Use of Mineral Liberation Analysis (MLA) in the Characterization of Lithium-Bearing Micas.

Sutherland D. N., Gottlieb P. 1991. Application of automated quantitative mineralogy in mineral processing. *Minerals Engineering*, **4**(7): 753-762.

Sylvester P. J., 2012. Chapter 1: Use of the mineral liberation analyzer (MLA) for mineralogical studies of sediments and sedimentary rocks**.** *Mineralogical Association of Canada Short Course,* 42, St. John's NL, p. 1-16

TESCAN. 2015. Disponível em < http://www.tescan.com/en > Acesso em 30 de maio de 2015.

TIMA. 2015. TIMA User's Manual. Brno, TESCAN Brno s.r.o 172p

Troutmann S., Johnson G. G. M. White, E W., Lebiedzik J. 1974. Automated quantitative SEM characterization of complex particular samples. American Laboratory 6, 31–38.

*Vaughan, J.,*2004, The process mineralogy of gold: The classification of ore types
JOM, Vol.56(7), pp.46-48

Mineral Database,Webmineral. 2015. Disponível em <http://webmineral.com> Acesso 15 de outubro de 2015

Geomundo. 2016. Disponível em <https://geodomundo.wordpress.com/2013/05/09/depositos-porfiriticos/ > Acesso em 25 de abril de 2016.

ANEXO 1: BANCO DE DADOS - NanoLab-All (ver.22)

1. SILICATOS

1.1 Actinolita

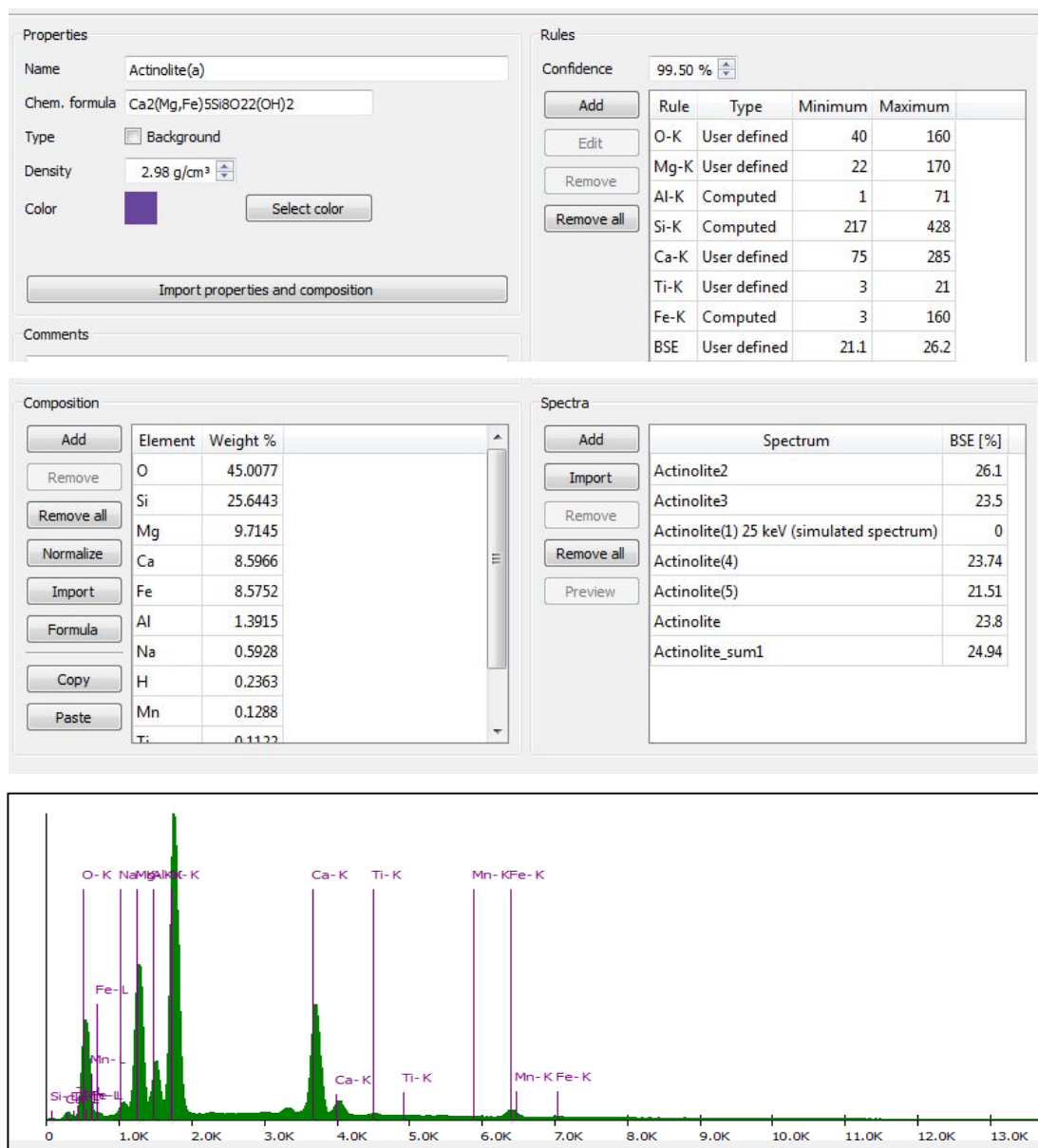



Figura 31: Regras de Classificação e Espectrograma da Actinolita

1.2 Aegerina

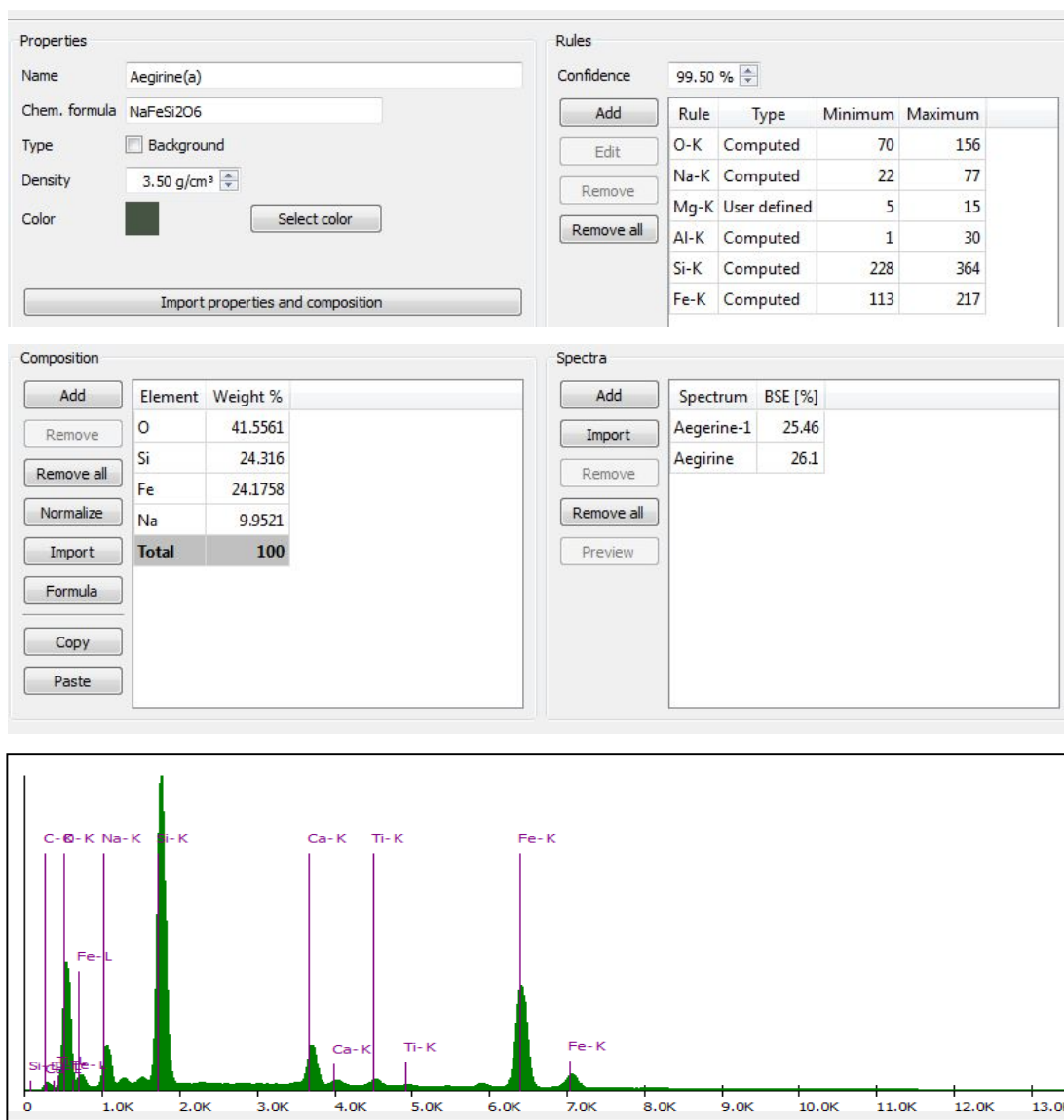



Figura 32: Regras de Classificação e Espectrograma da Aegerina

1.3 Albita

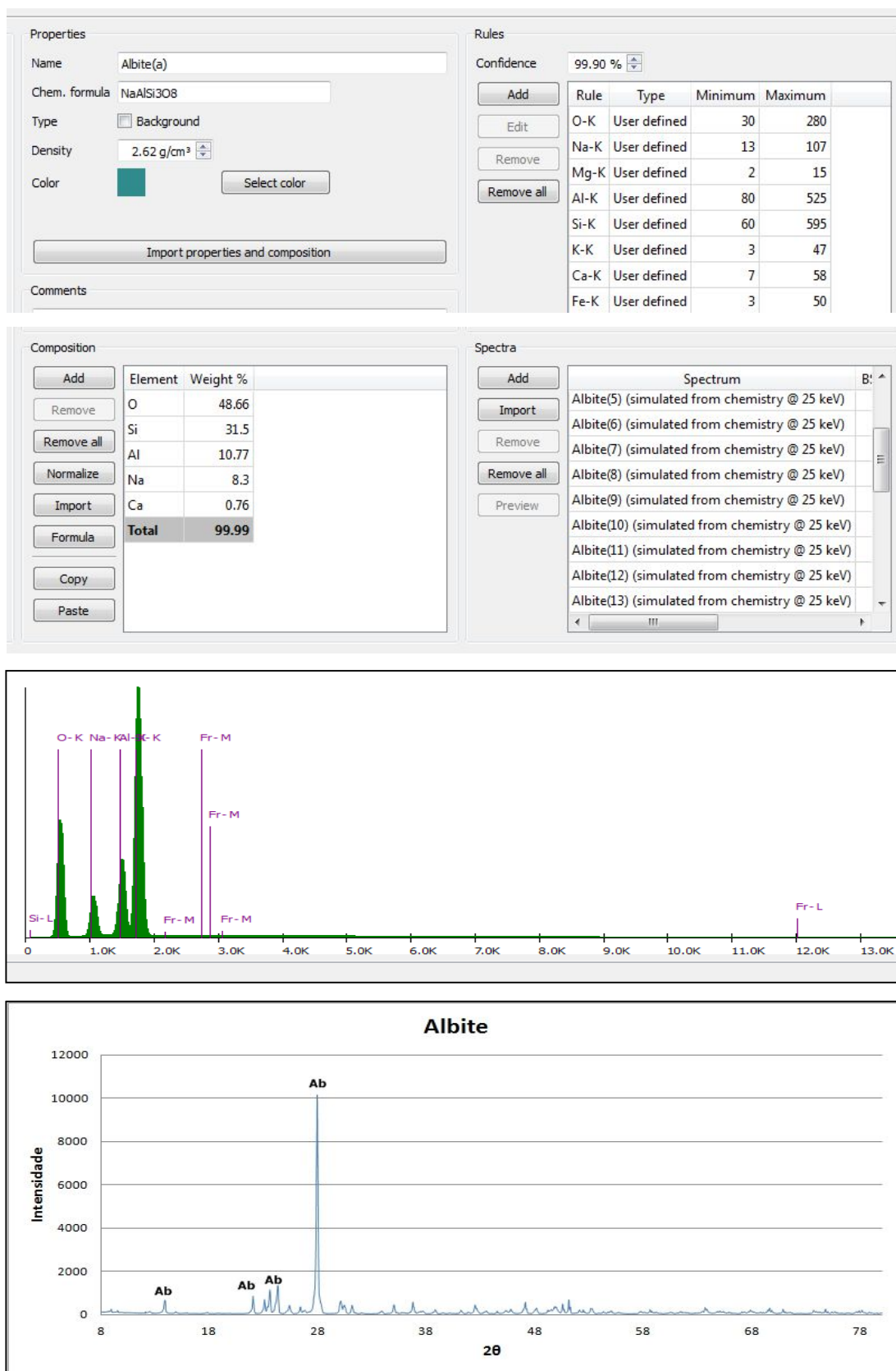



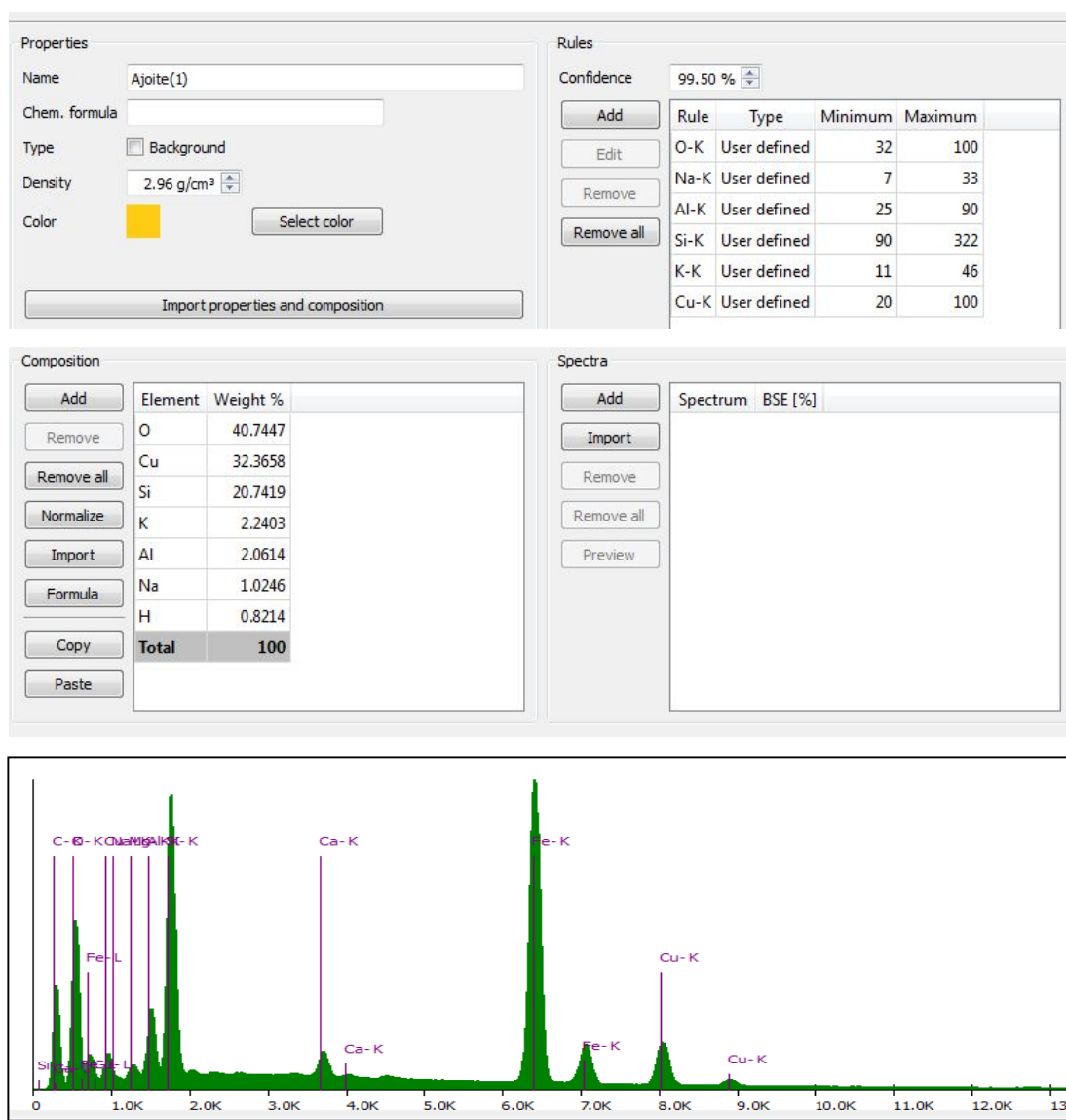
Figura 40: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma - Albita

1.4. Ajoita

Figura 33: Regras de Classificação e Espectrograma da Ajoita

1.5 Alanita- (Ce)

Figura 34: Regras de Classificação e Espectrograma da Alanita (Ce)

1.6 Andalusita

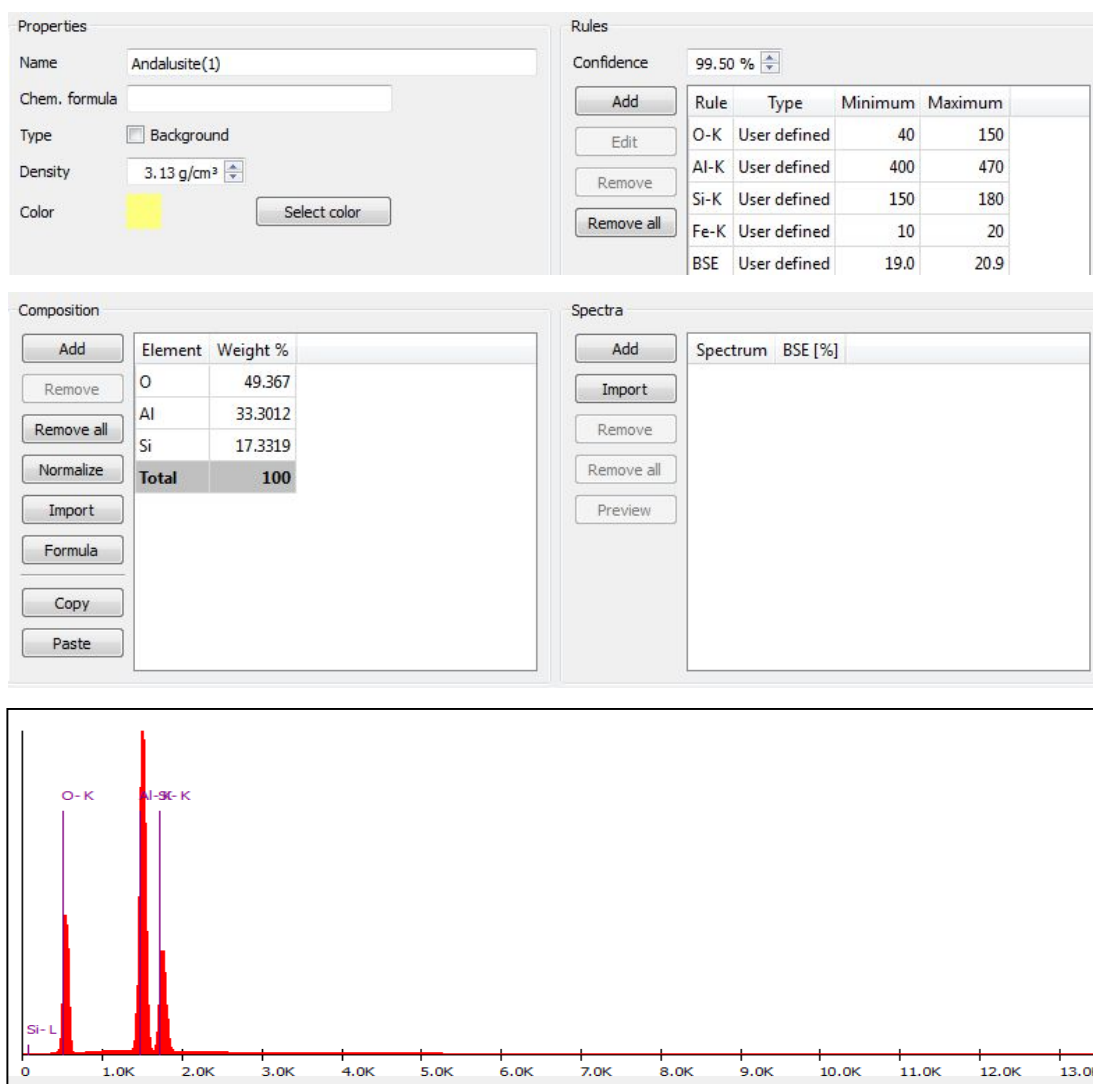



Figura 35: Regras de Classificação e Espectrograma da Andalusita

1.7 Almandina

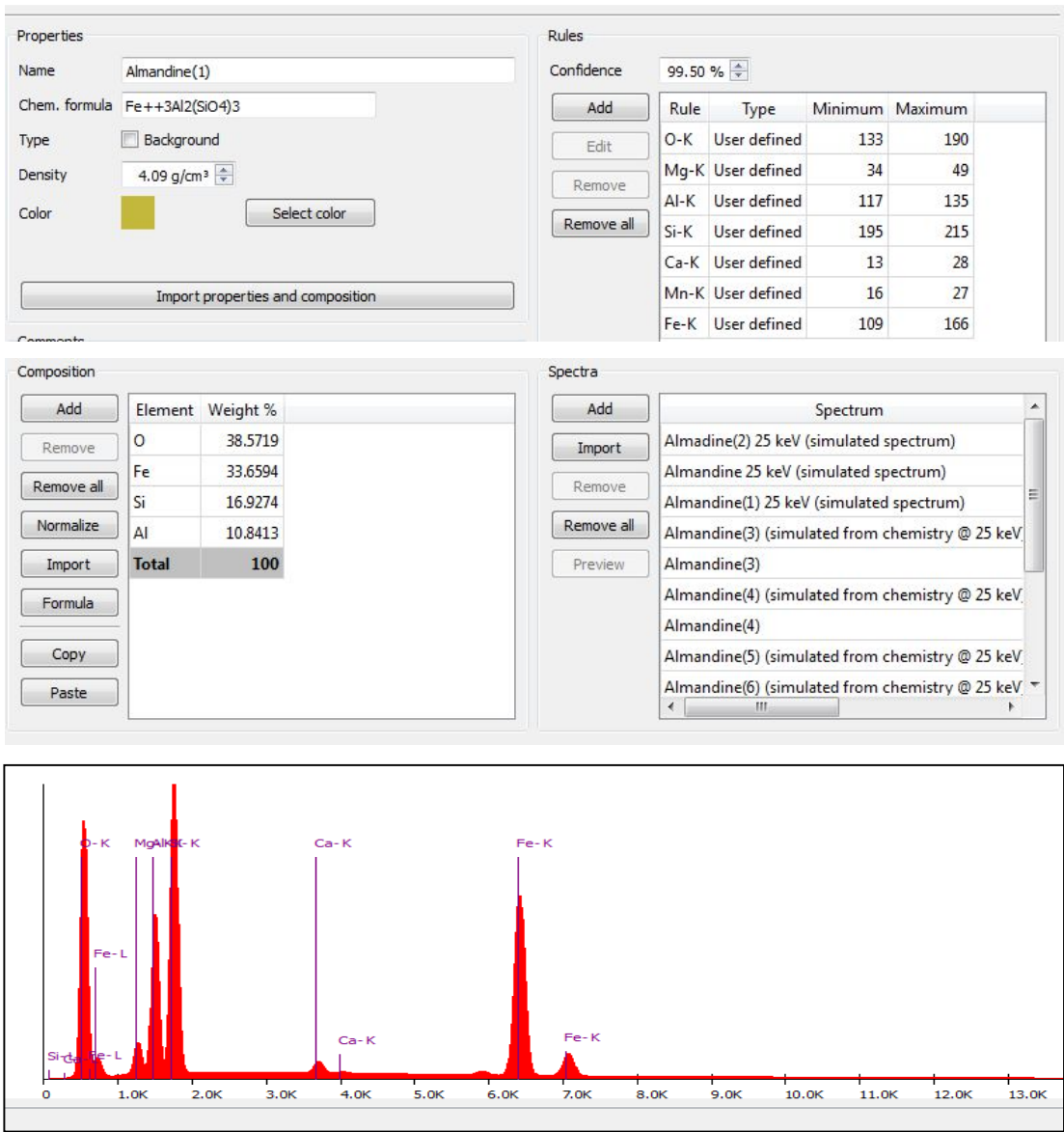



Figura 36: Regras de Classificação e Espectrograma da Almandina

1.8 Almandina-Espessartina

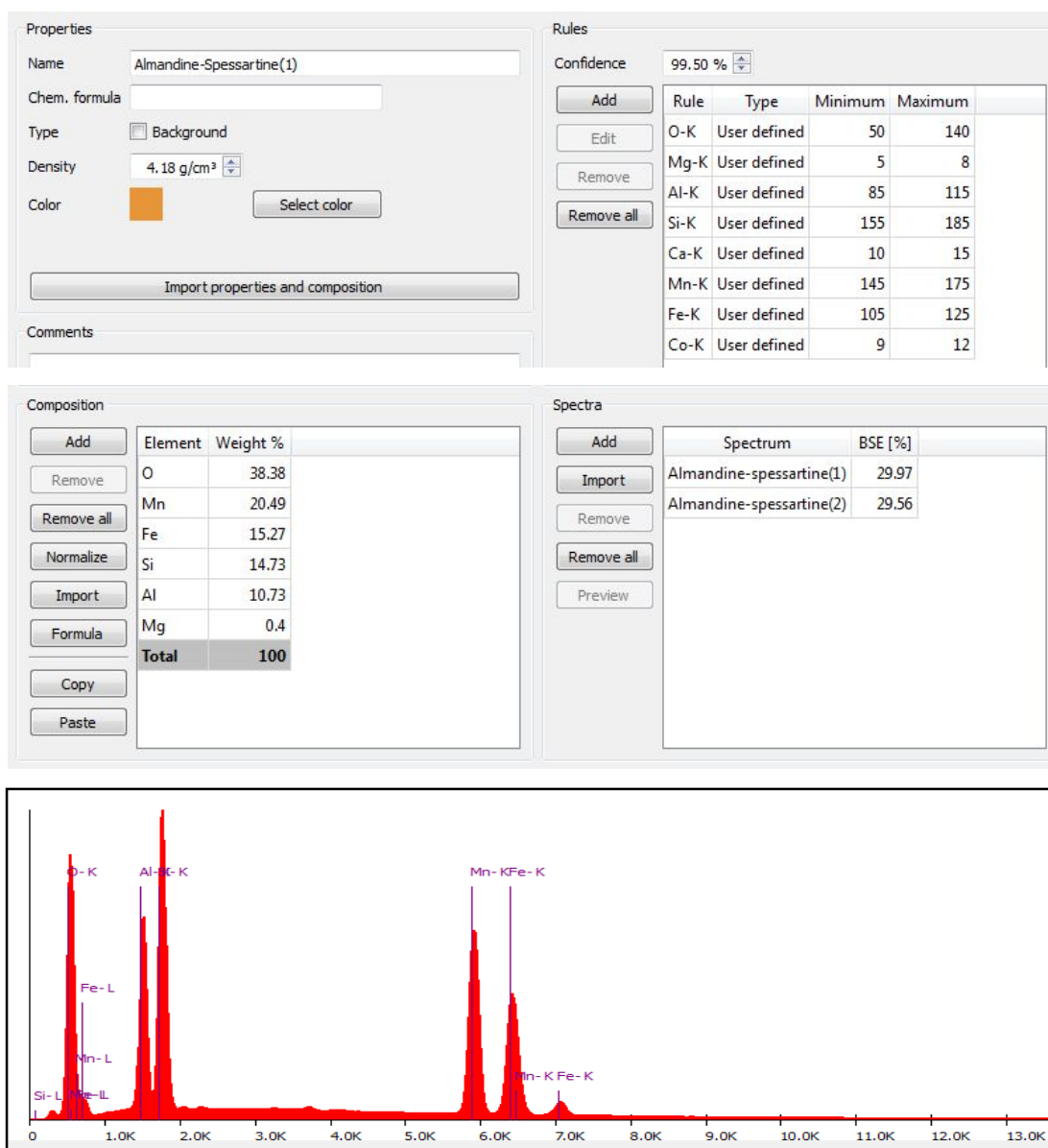



Figura 37: Regras de Classificação e Espectrograma da Almandina- Espessartina

1.9 Aluminio Titanato

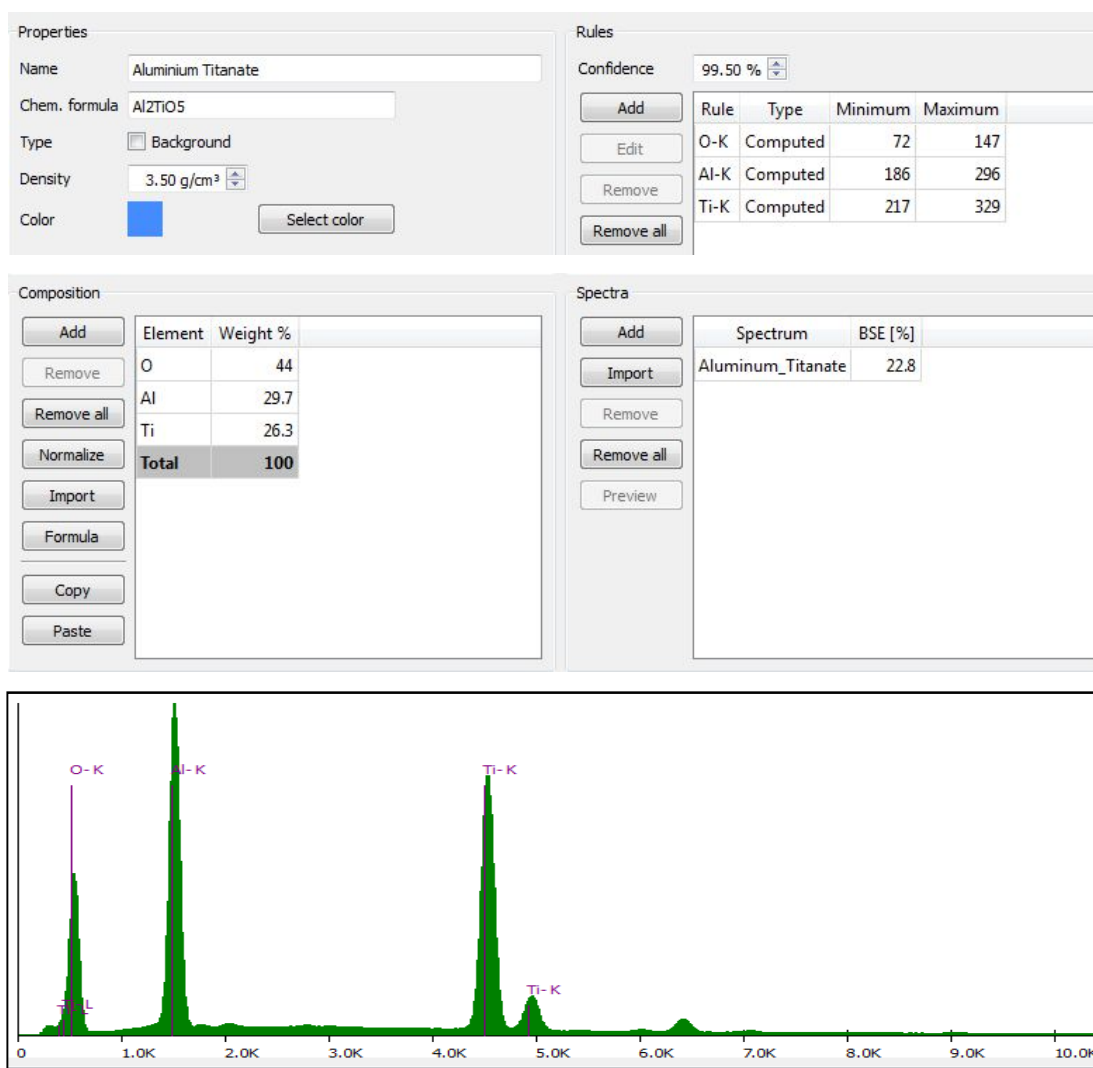



Figura 38: Regras de Classificação e Espectrograma do Alumino Tïtanato

1.10 Aluminocerita- (Ce)

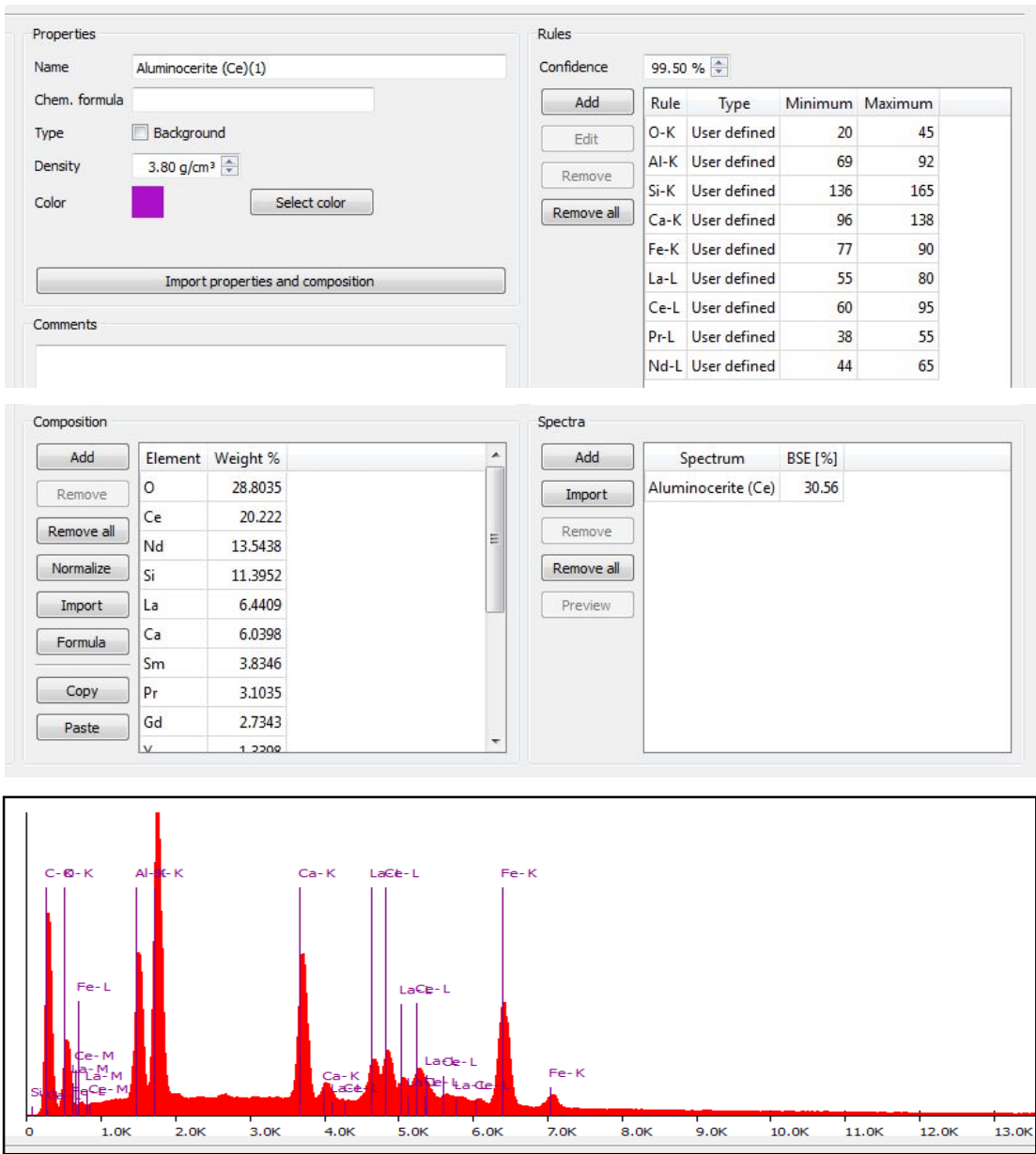



Figura 39: Regras de Classificação e Espectrograma da Aluminocerita- (Ce)

1.6 Andesina

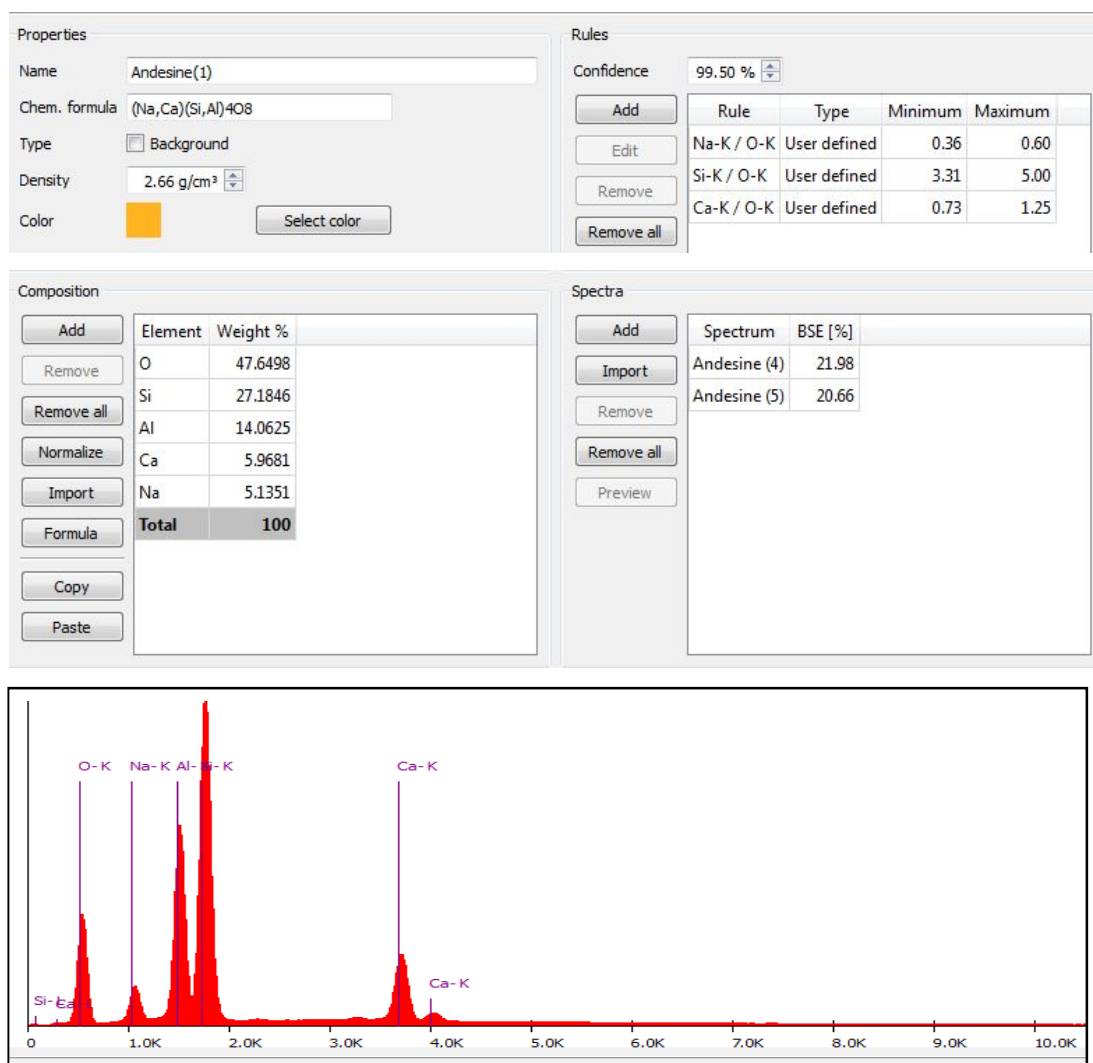



Figura 40: Regras de Classificação e Espectrograma da Andesina

1.7 Andradita

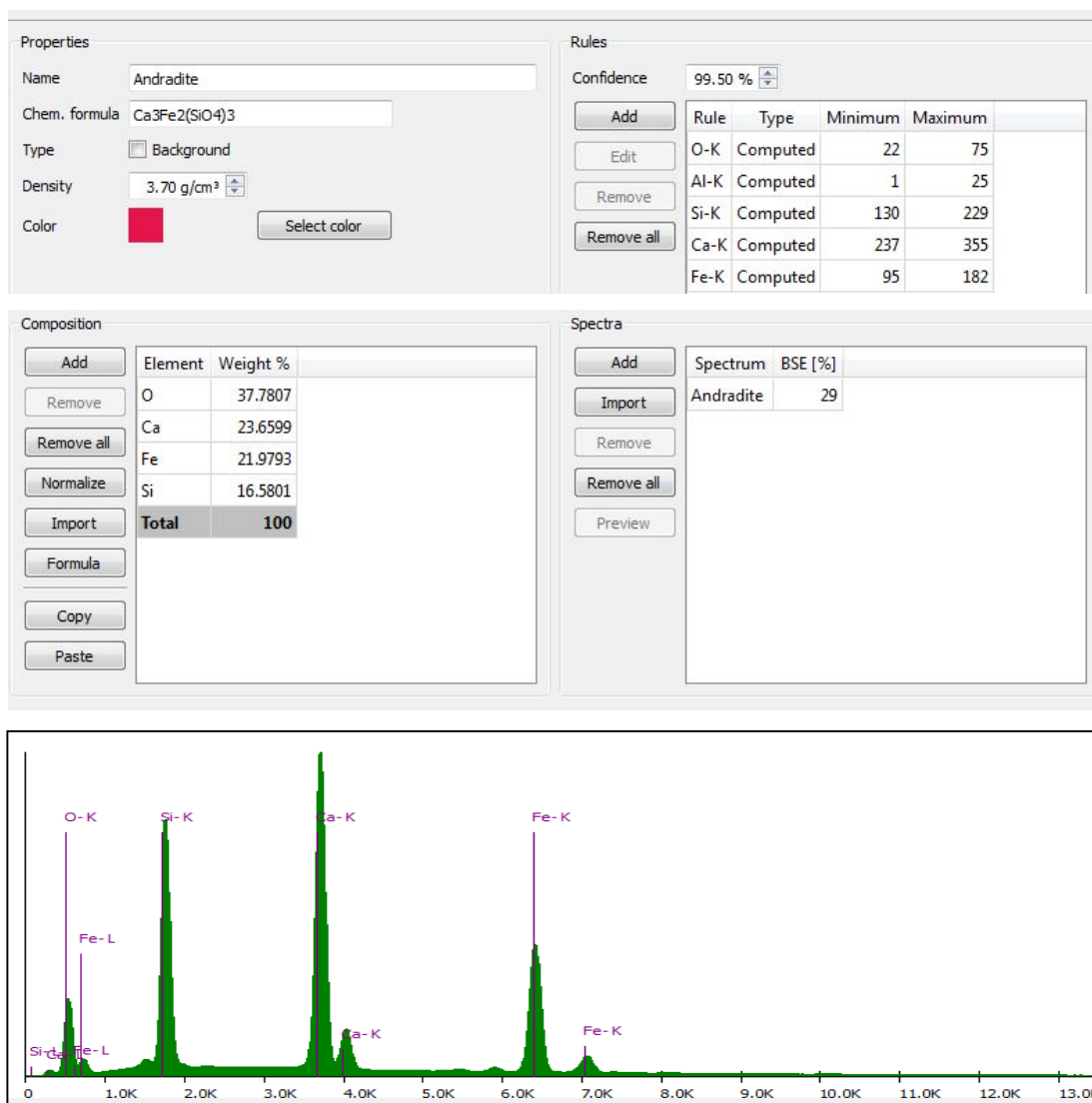



Figura 41: Regras de Classificação e Espectrograma da Andradita

1.8 Anortita

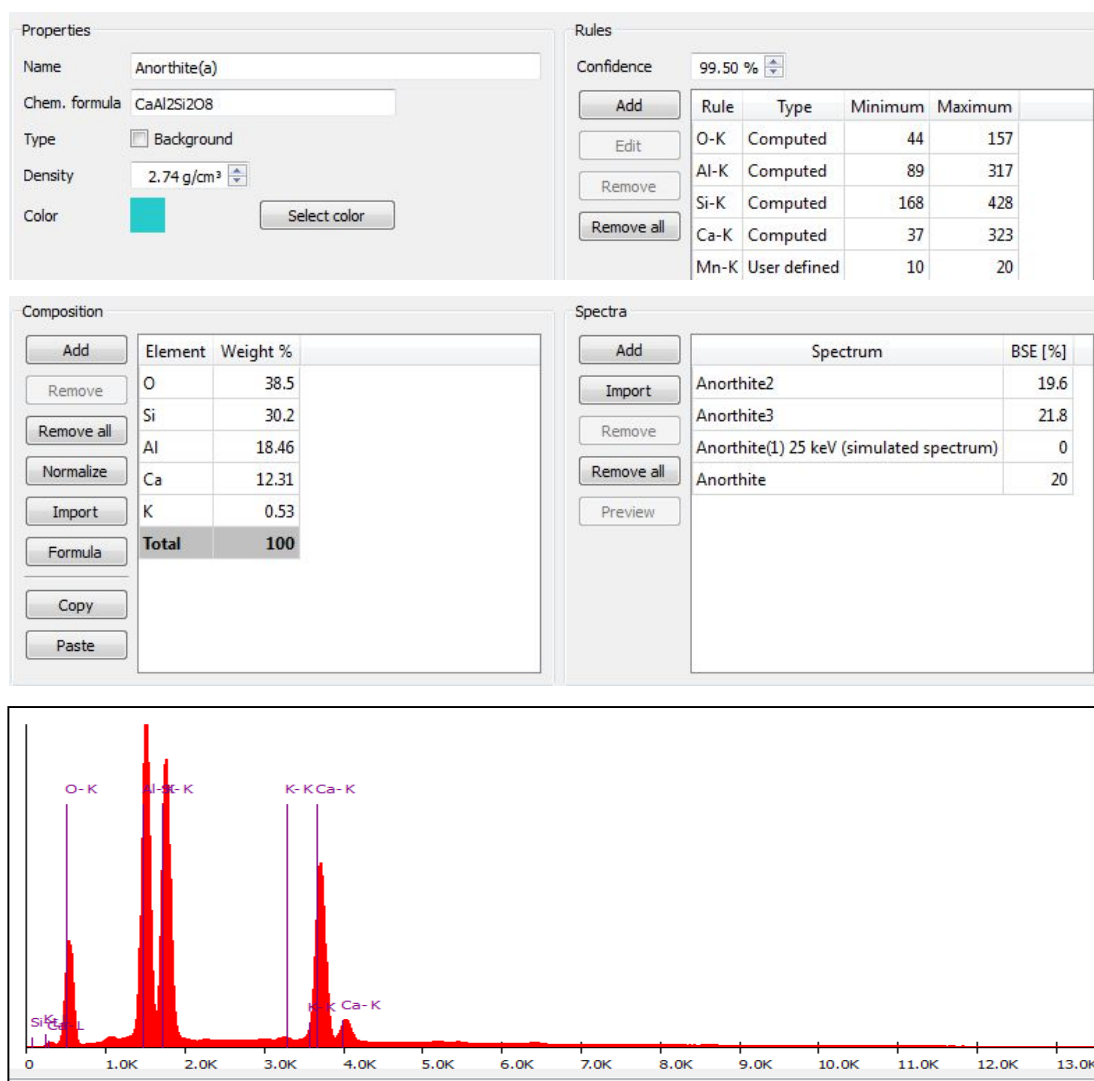



Figura 42: Regras de Classificação e Espectrograma da Anorthita

1.9 Augita

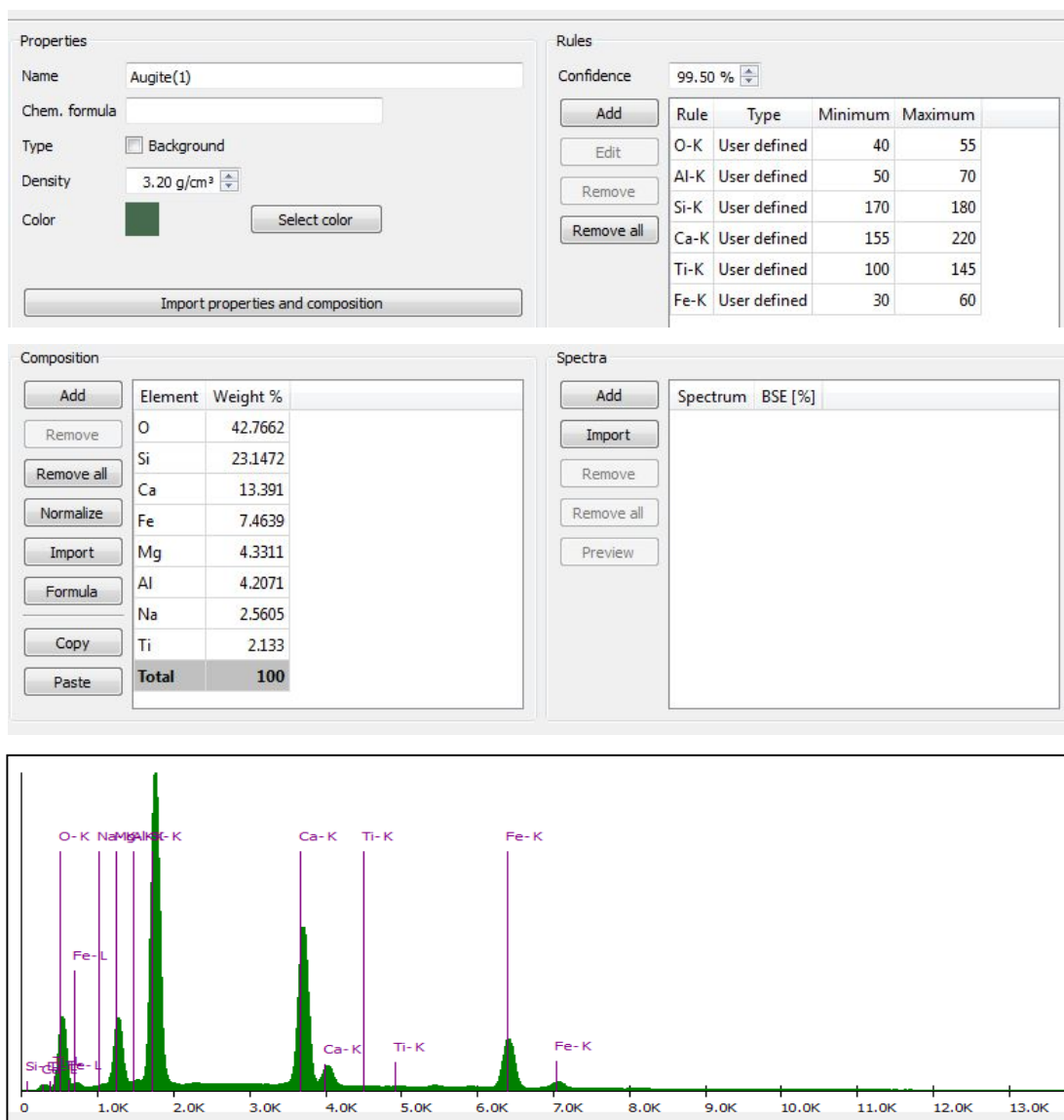



Figura 43: Regras de Classificação e Espectrograma da Augita

1.10 Bannisterita

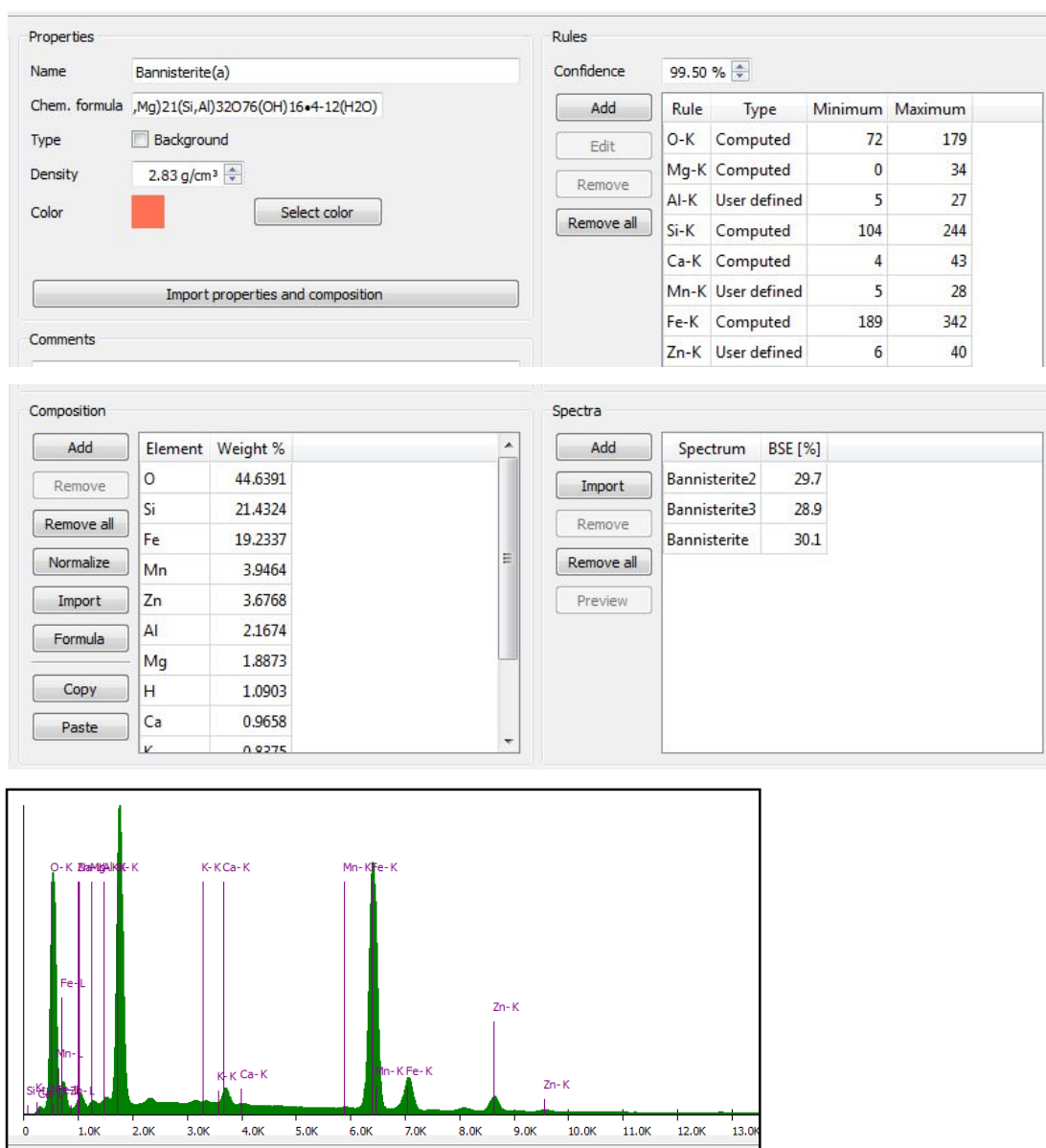



Figura 44: Regras de Classificação e Espectrograma da Banisterita

1.11 Biotita

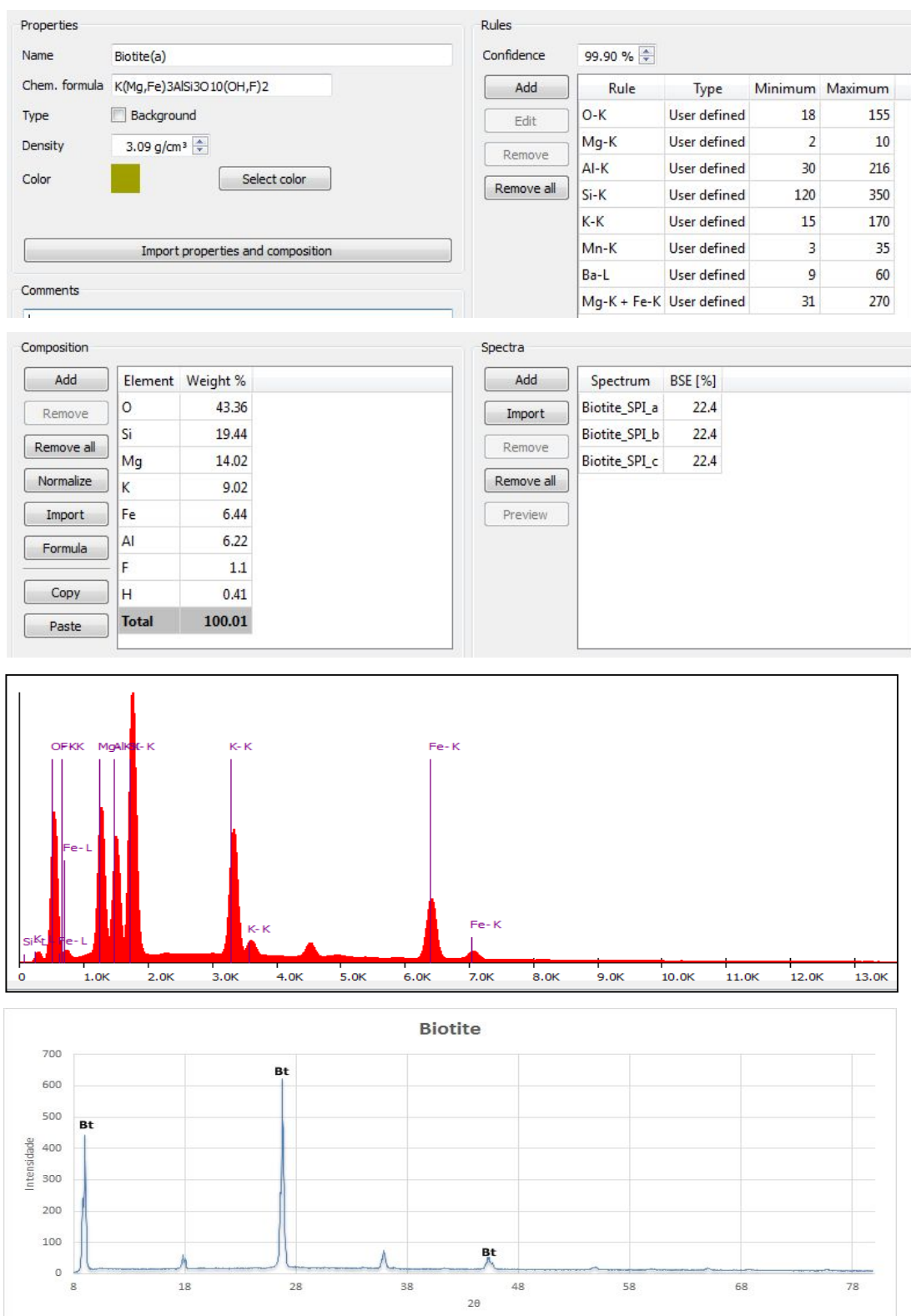



Figura 45: Regras de Classificação espectrograma e difratograma da Biotita

1.12 Cancrinita

Figura 46: Regras de Classificação e Espectrograma da Cancrinita

1.13 Clinocloro

Figura 47: Regras de Classificação, Espectrograma, Difratograma do Clinocloro

1.14 Clorita

Figura 48: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Clorita

1.15 Cloritoide

Figura 49: Regras de Classificação, Espectrograma do Cloritóide

1.16 Chrysocolla

Figura 50: Regras de Classificação, Espectrograma do Chrysocolla

1.17 Chrysotila

Figura 51: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Chrysotila

1.18 Cordierita

Figura 52: Regras de Classificação, Espectrograma da Cordierita

1.19 Danalita

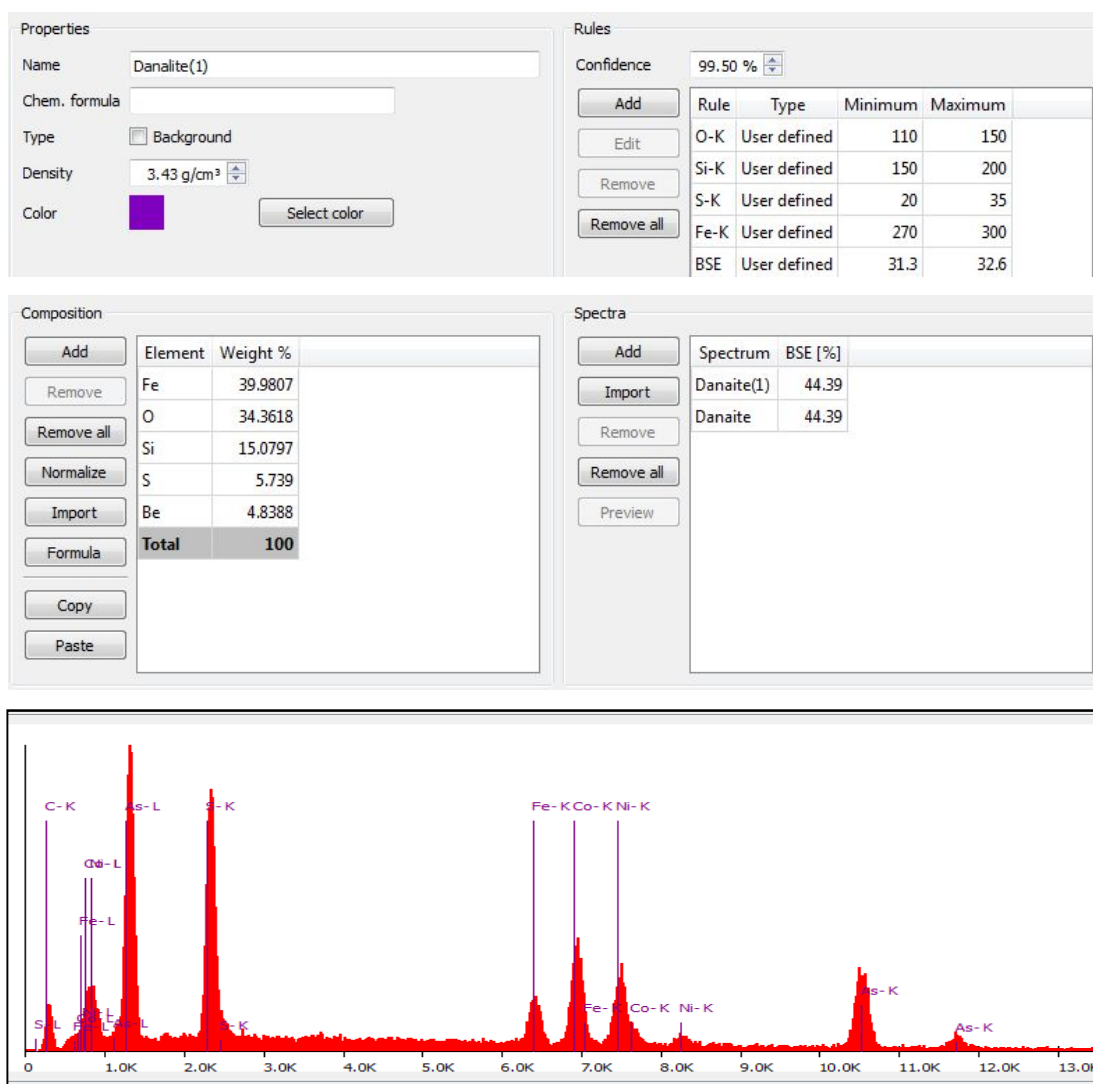



Figura 53: Regras de Classificação, Espectrograma da Danalita

1.20 Diopsidio

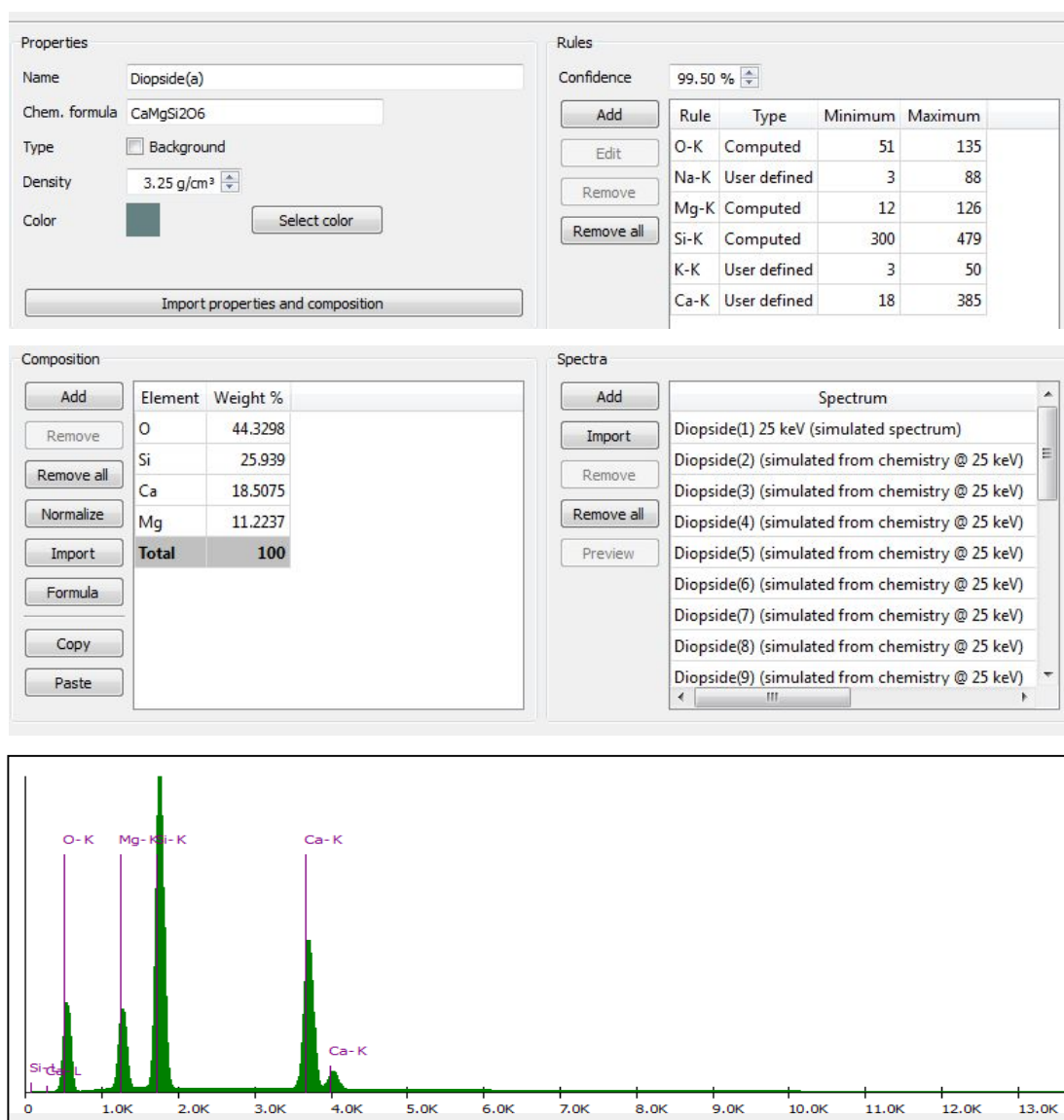



Figura 54: Regras de Classificação, Espectrograma do Diopsídio

1.21 Dravita

Figura 55: Regras de Classificação, Espectrograma da Dravita

1.22 Elbaita

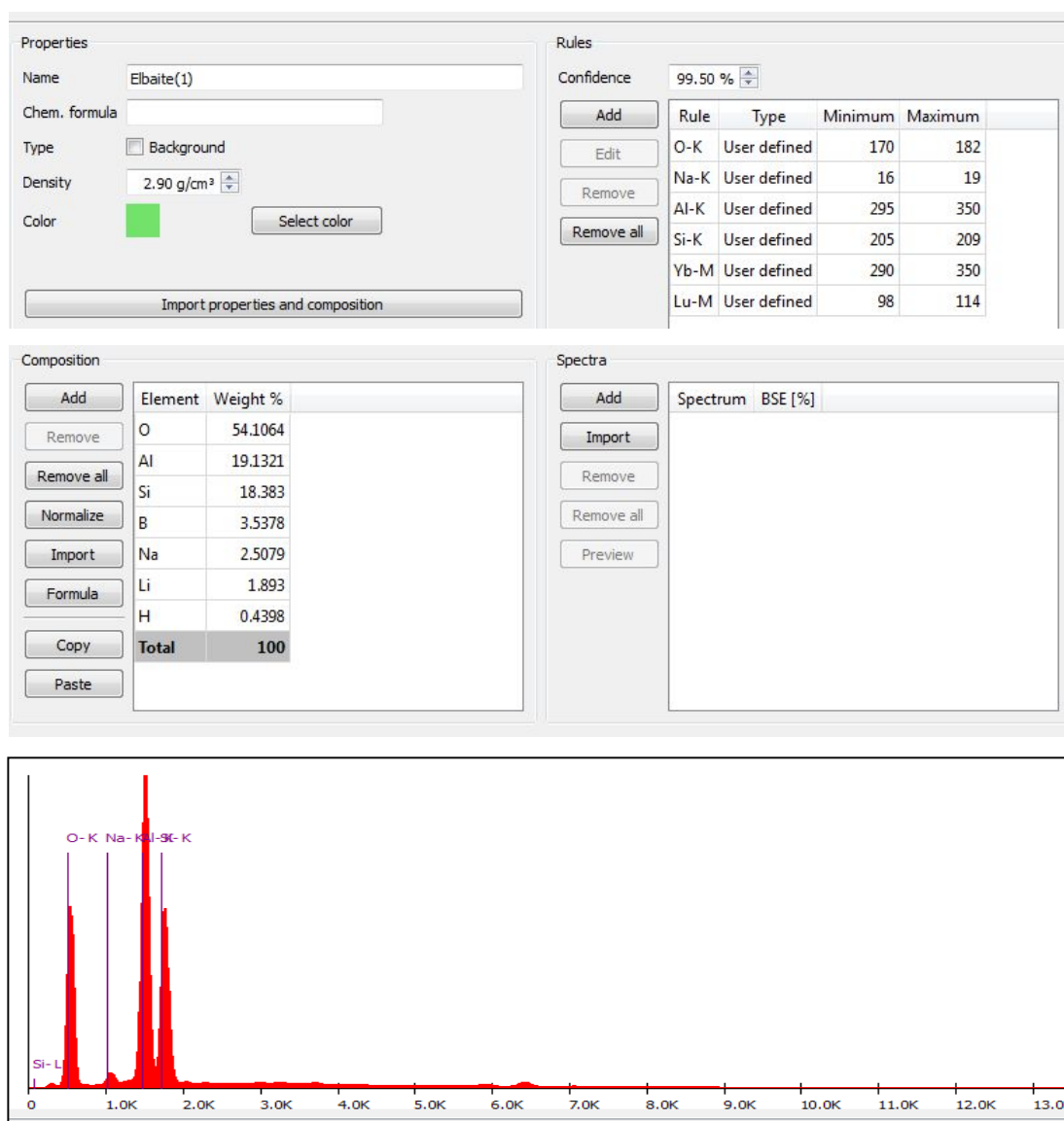



Figura 56: Regras de Classificação, Espectrograma da Elbaíta

1.23 Enstatita

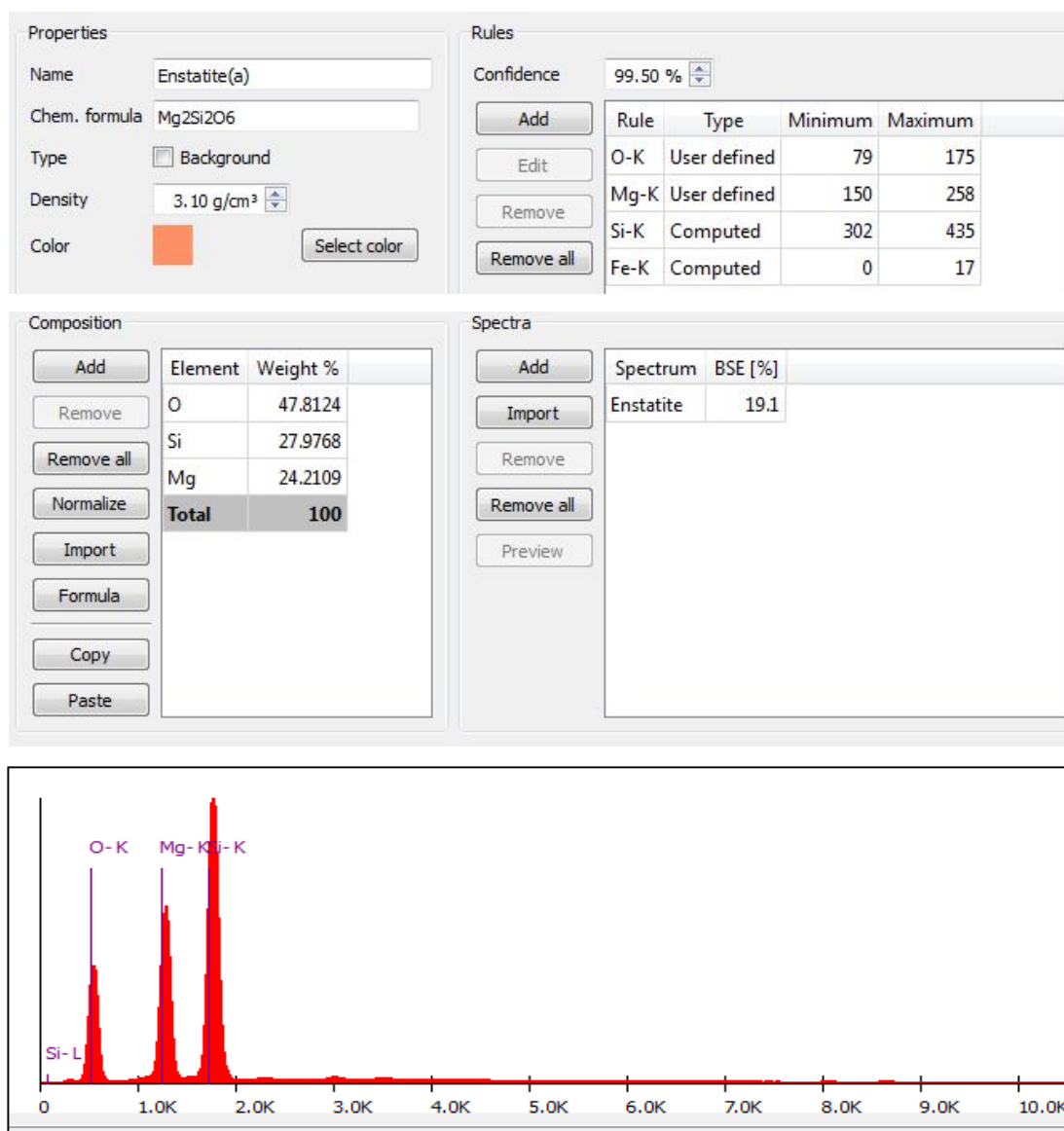



Figura 57: Regras de Classificação, Espectrograma da Enstatita

1.24 Enstatita- (Fe)

Figura 58: Regras de Classificação, Espectrograma da Enstatita (Fe)

1.25 Epidoto

Figura 59: Regras de Classificação, Espectrograma do Epidoto

1.26 . Euclásio

Figura 60: Regras de Classificação, Espectrograma do Euclásio

1.27 . Ferro-Actinolita

Figura 61: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferro- Actinolita

1.28 . Ferrobustamita

Figura 70: Regras de Classificação, Espectrograma Ferrobustamita

1.29 . Ferrocarpolita

Figura 62: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferrocarpolita

1.30 Ferrogedrita

Figura 63: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferrogedrita

1.31 Ferrosaponita

Figura 64: Regras de Classificação, Espectrograma da Ferrosaponita

1.32 Fluorvesuvianita

Figura 65: Regras de Classificação, Espectrograma da Fluorvesuvianita

1.33 Forsterita

Figura 66: Regras de Classificação, Espectrograma da Forsterita

1.34 Fuchsita

Figura 67: Regras de Classificação, Espectrograma da Fuchsita

1.35 Garnierita

Figura 68: Regras de Classificação, Espectrograma da Garnierita

1.36 Grossular

Figura 69: Regras de Classificação, Espectrograma do Grossular

1.37 Grunerita

Figura 70: Regras de Classificação, Espectrograma da Grunerita

1.38 Hastingsita

Figura 71: Regras de Classificação, Espectrograma da Hastingsita

1.39 Hornblenda

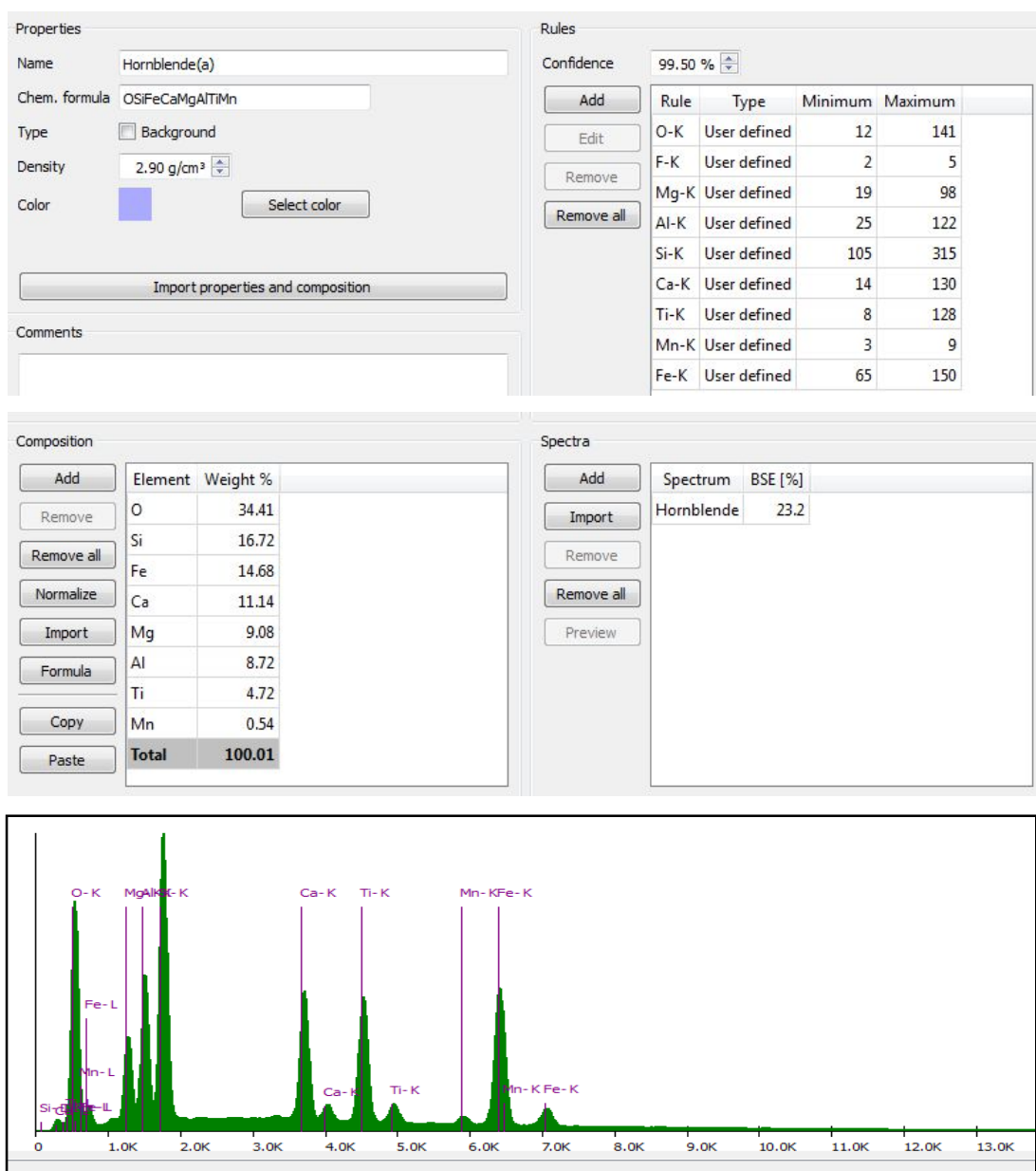



Figura 72: Regras de Classificação, Espectrograma da Hornblenda

1.40 Kaersutita

Figura 73: Regras de Classificação, Espectrograma da Kaersutita

1.41 Caolinita

Figura 74: Regras de Classificação, Espectrograma da Caolinita

1.42 K Feldspato

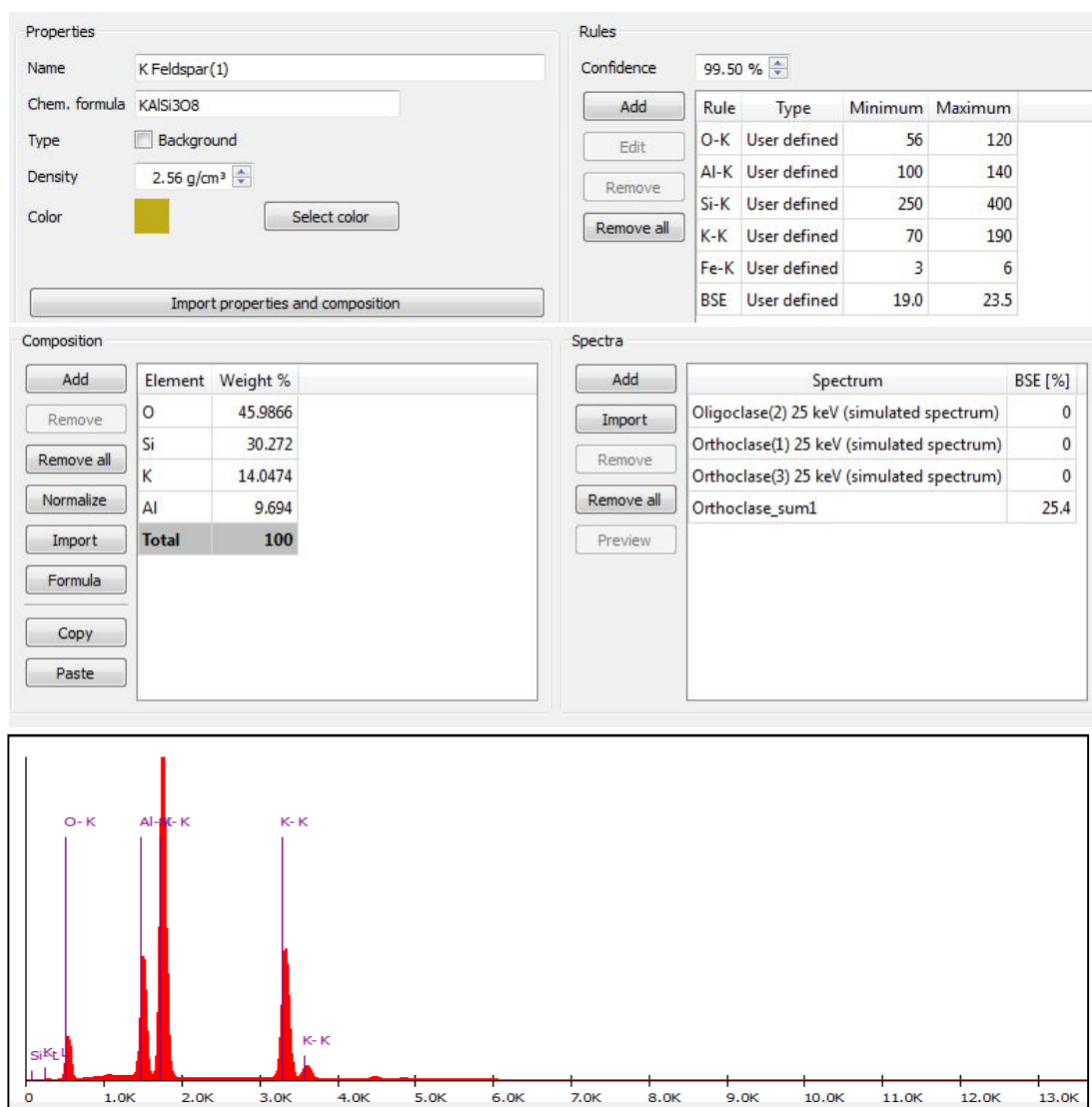



Figura 75: Regras de Classificação, Espectrograma do K Feldspato

1.43 Cianita-Andalusita-Sillimanita

Figura 85: Regras de Classificação, Espectrograma da Cianita.

1.44 Labradorita

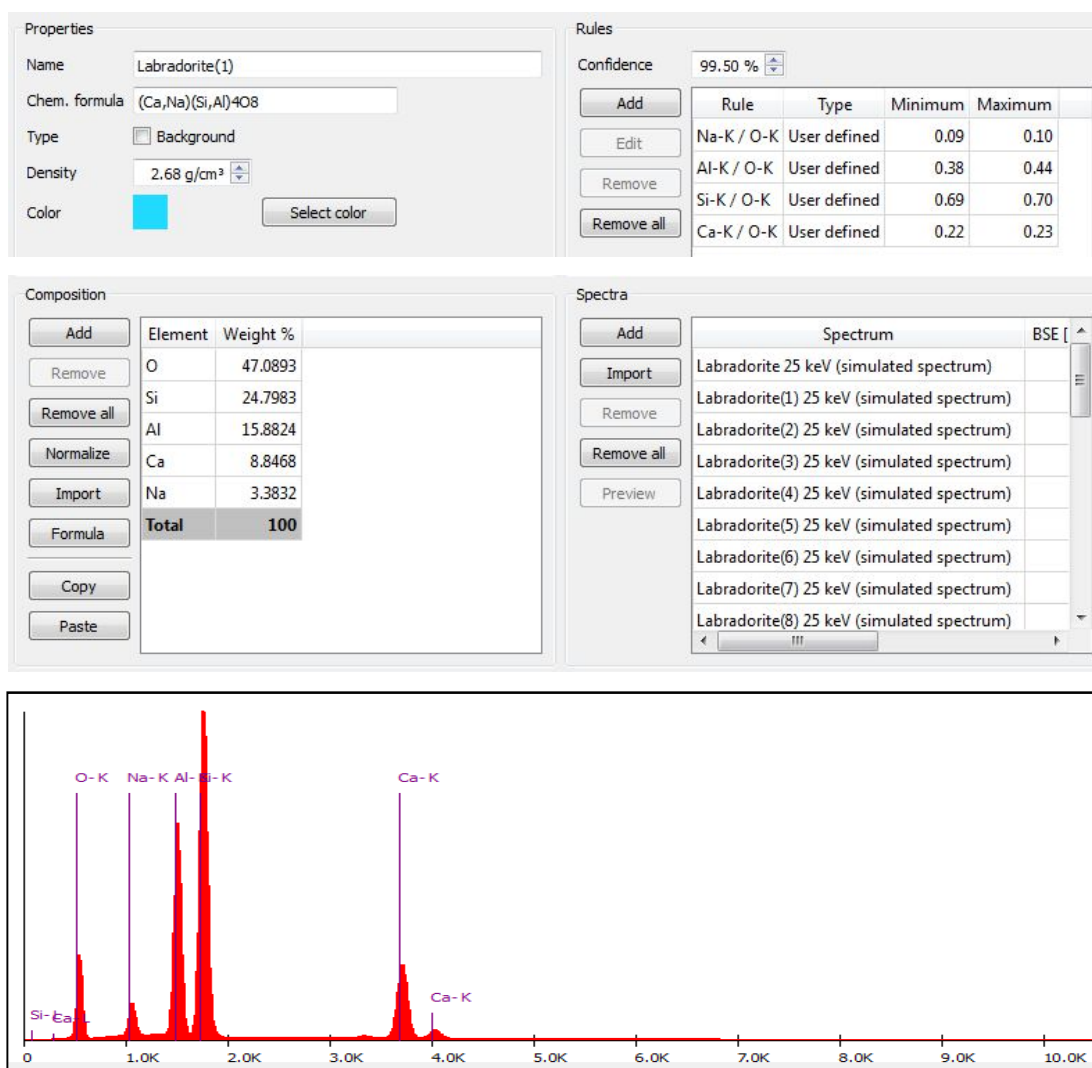



Figura 86: Regras de Classificação, Espectrograma da Labradorita

1.45 Lepidolita

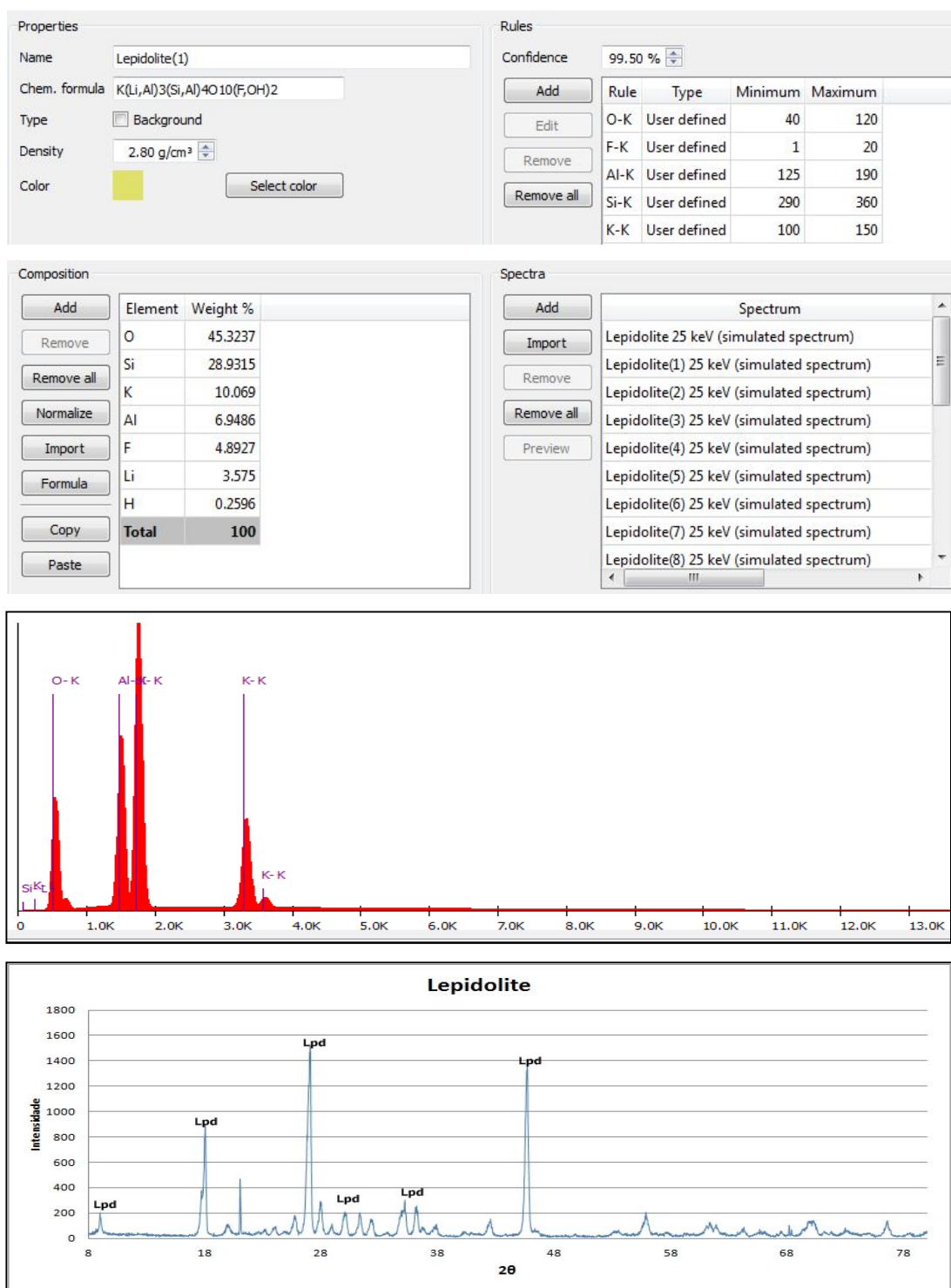



Figura 76: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Lepidolita

1.46 Leucita

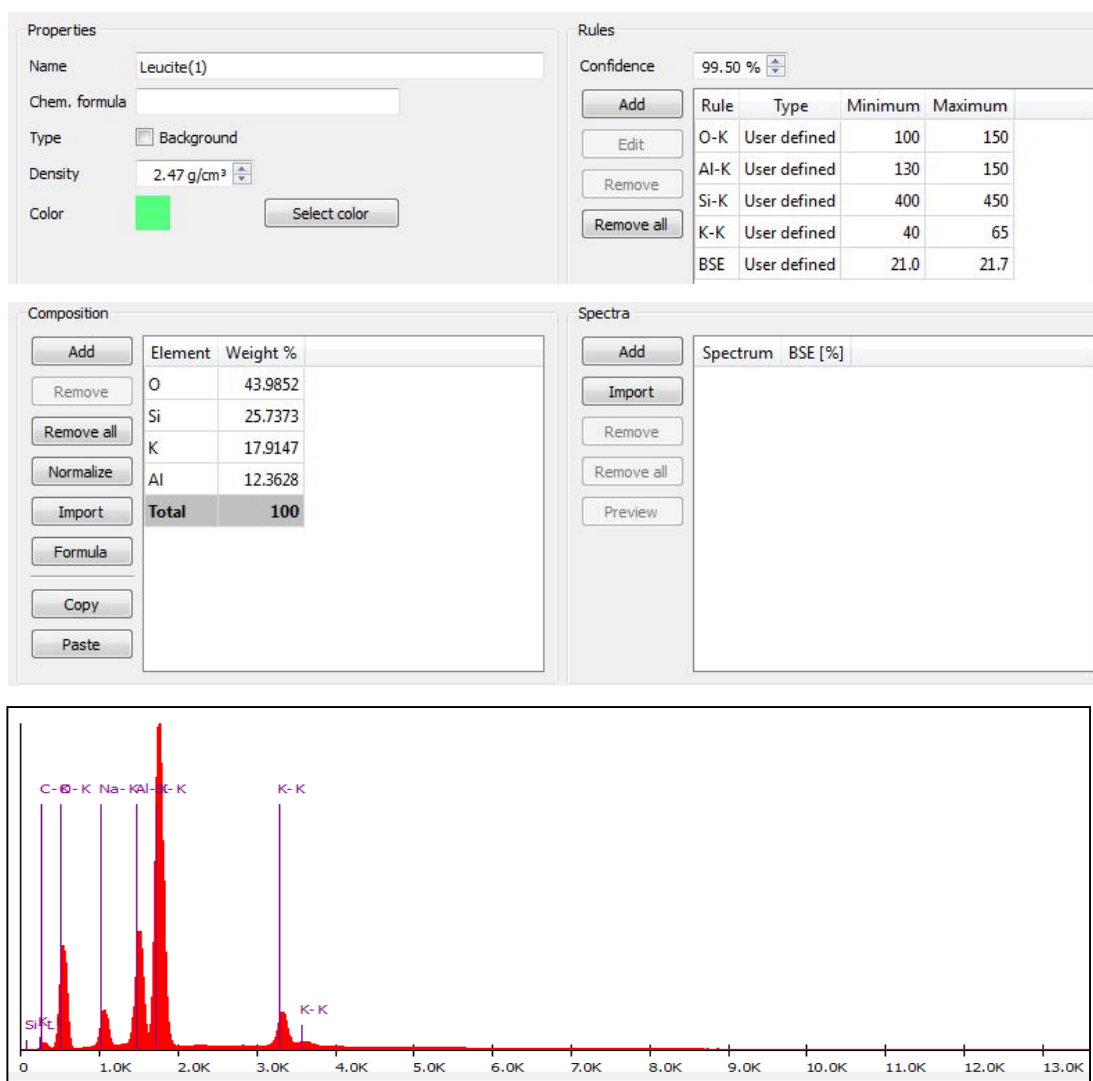



Figura 77: Regras de Classificação, Espectrograma da Leucita

1.47 Marialita

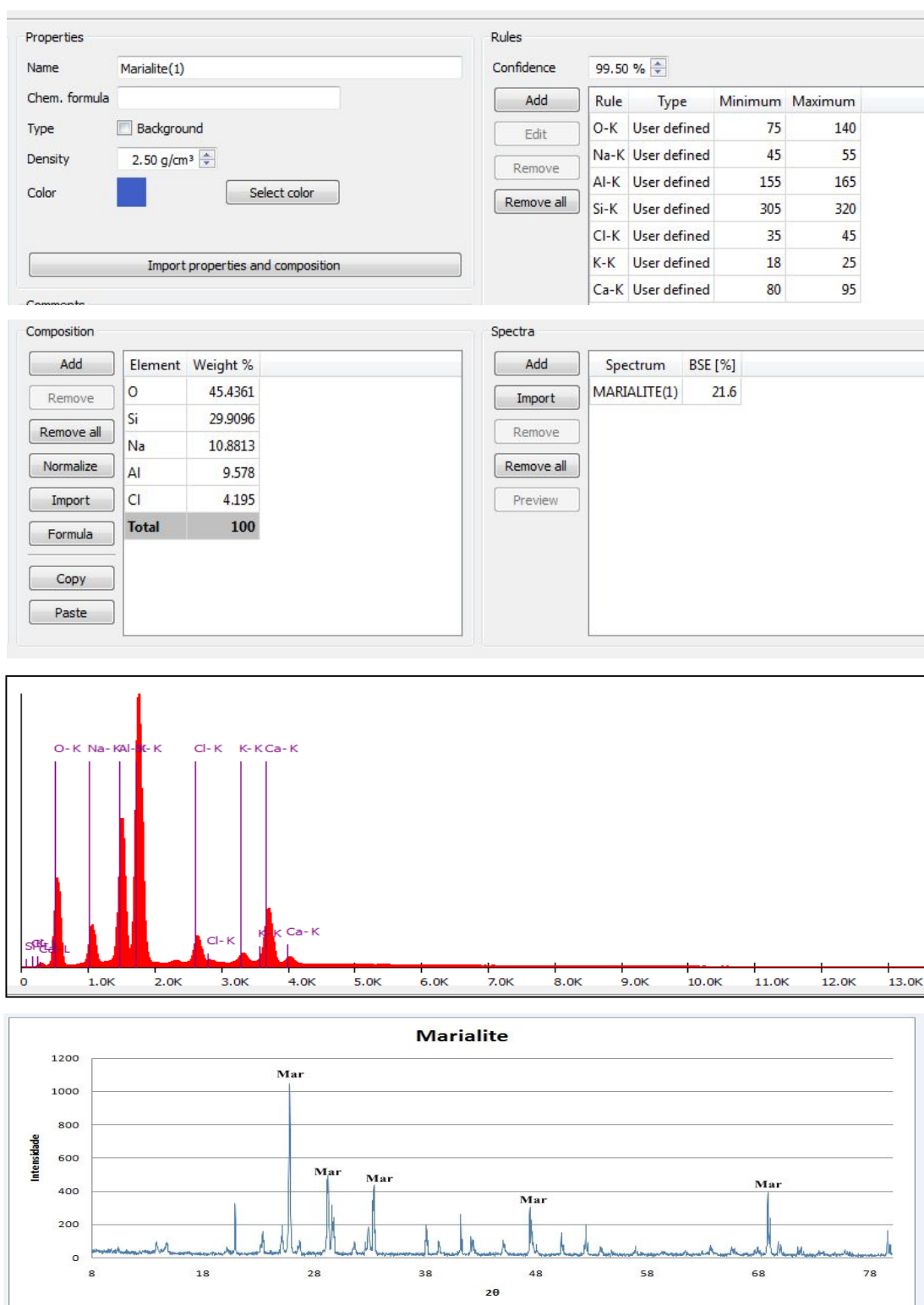



Figura 78: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Marialita

1.48 Magnesiogedrita

Figura 79: Regras de Classificação, Espectrograma da Magnesiogedrita

1.49 Microclina

Figura 80: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Microclina

1.50 Montmorilonita

Figura 81: Regras de Classificação, Espectrograma da Montmorilonita

1.51 Muscovita

Figura 82: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Muscovita

1.52 Nefelina

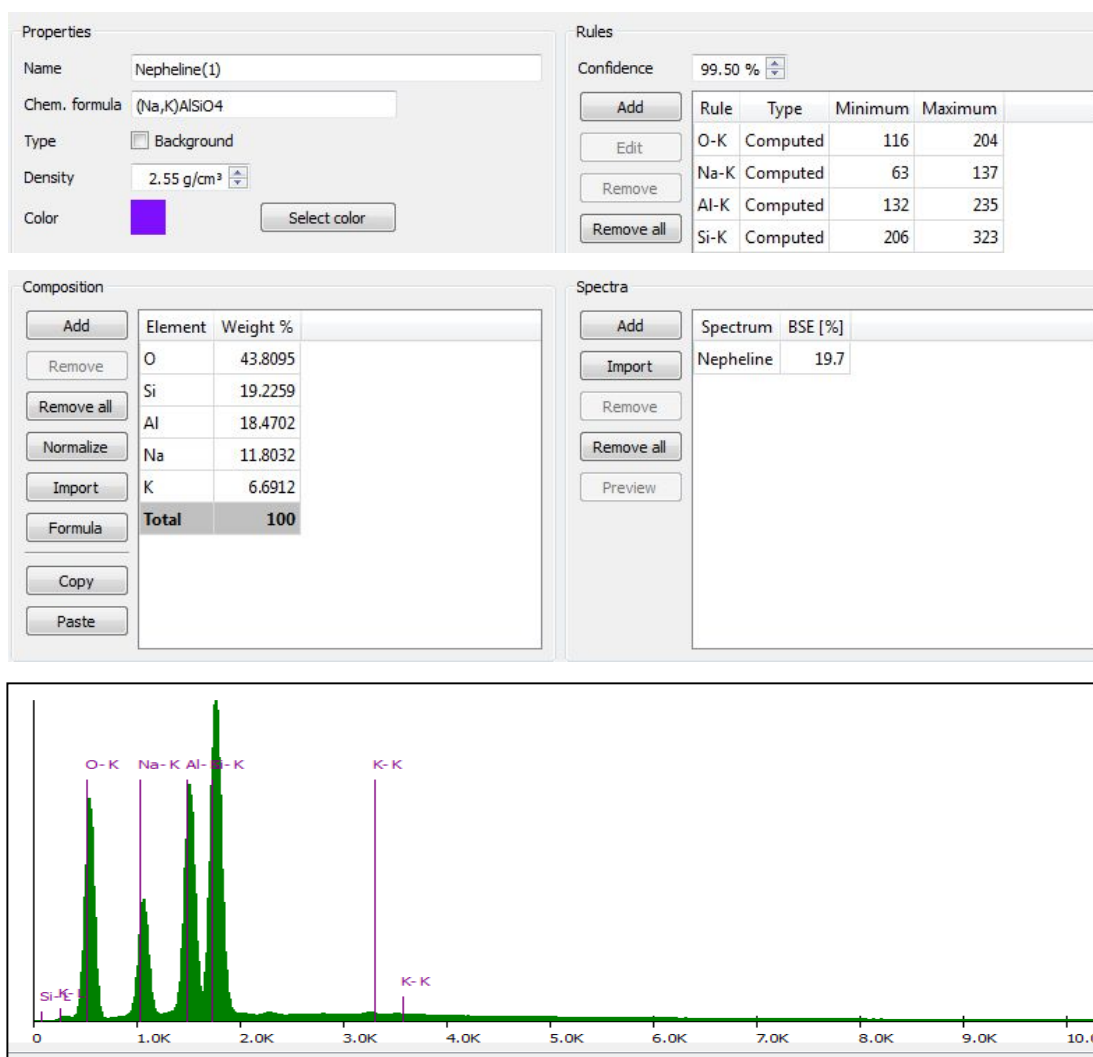



Figura 83: Regras de Classificação, Espectrograma da Nephelina

1.53 Neotocita

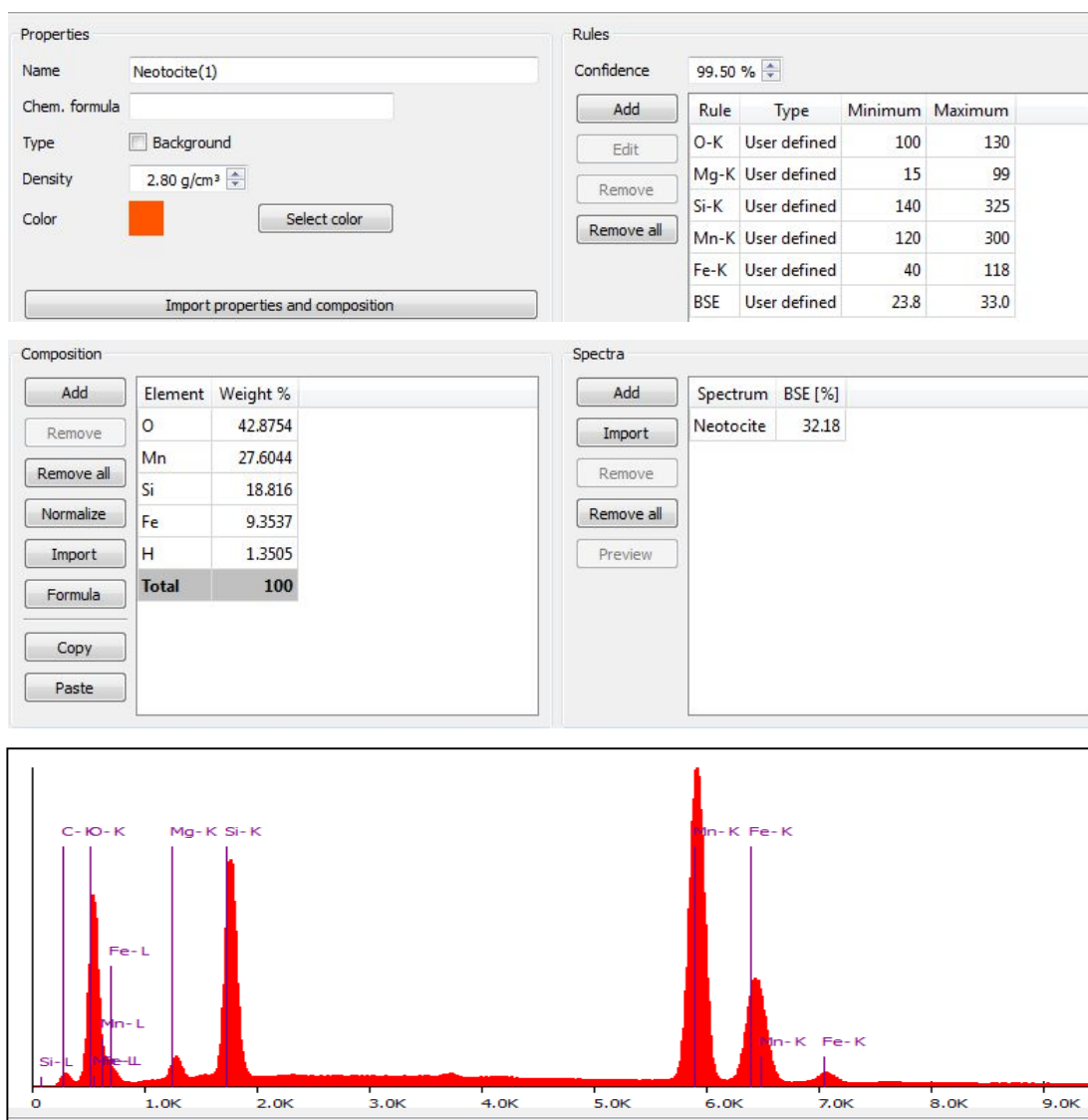



Figura 84: Regras de Classificação, Espectrograma da Neotocita

1.54 Olivina

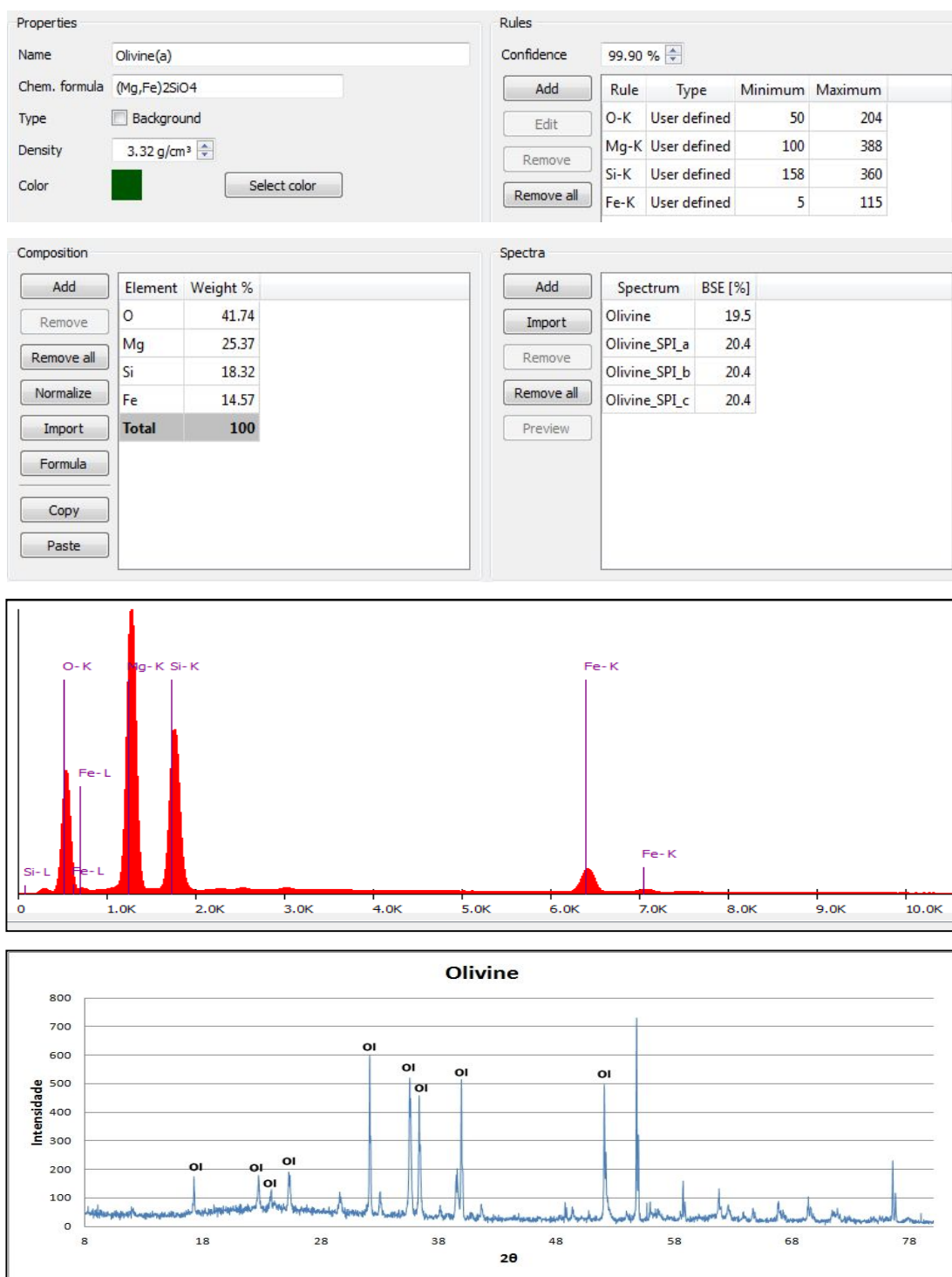



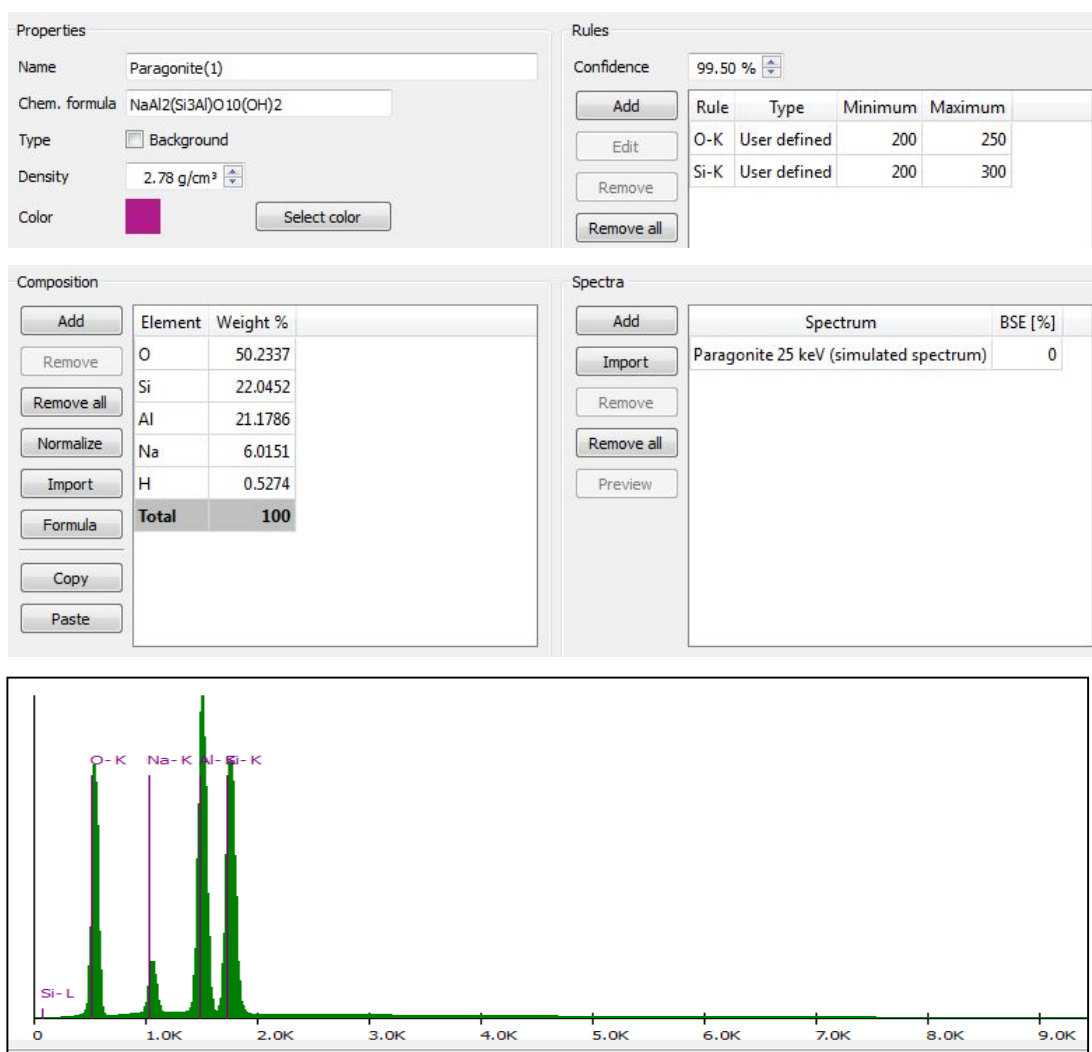
Figura 85: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Olivia

1.55 Paragonita

Figura 86: Regras de Classificação, Espectrograma da Paragonita

1.56 Flogopita

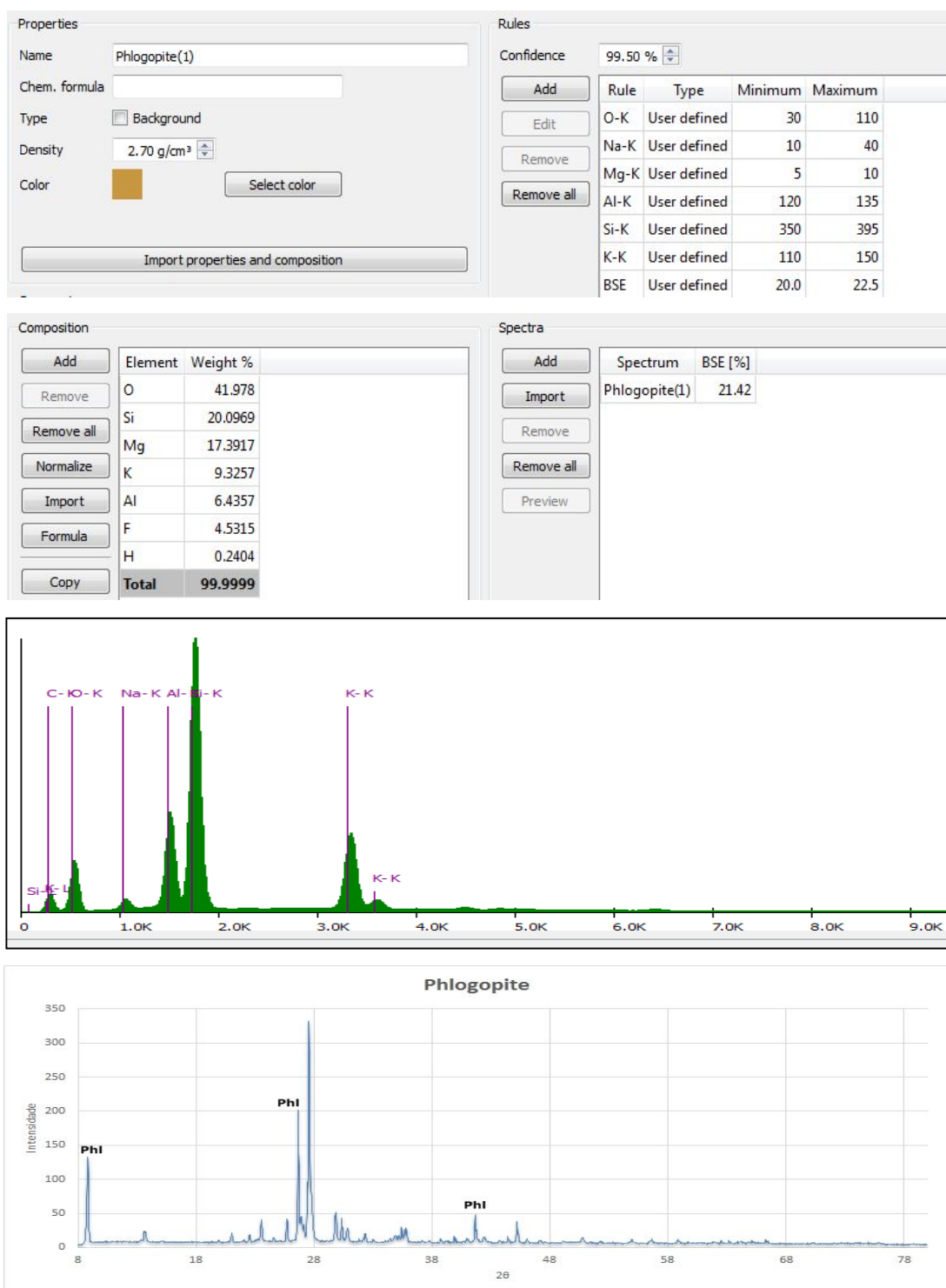



Figura 87: Regras de Classificação, Espectrograma Difratograma da Flogopita

1.57 Pirofilita

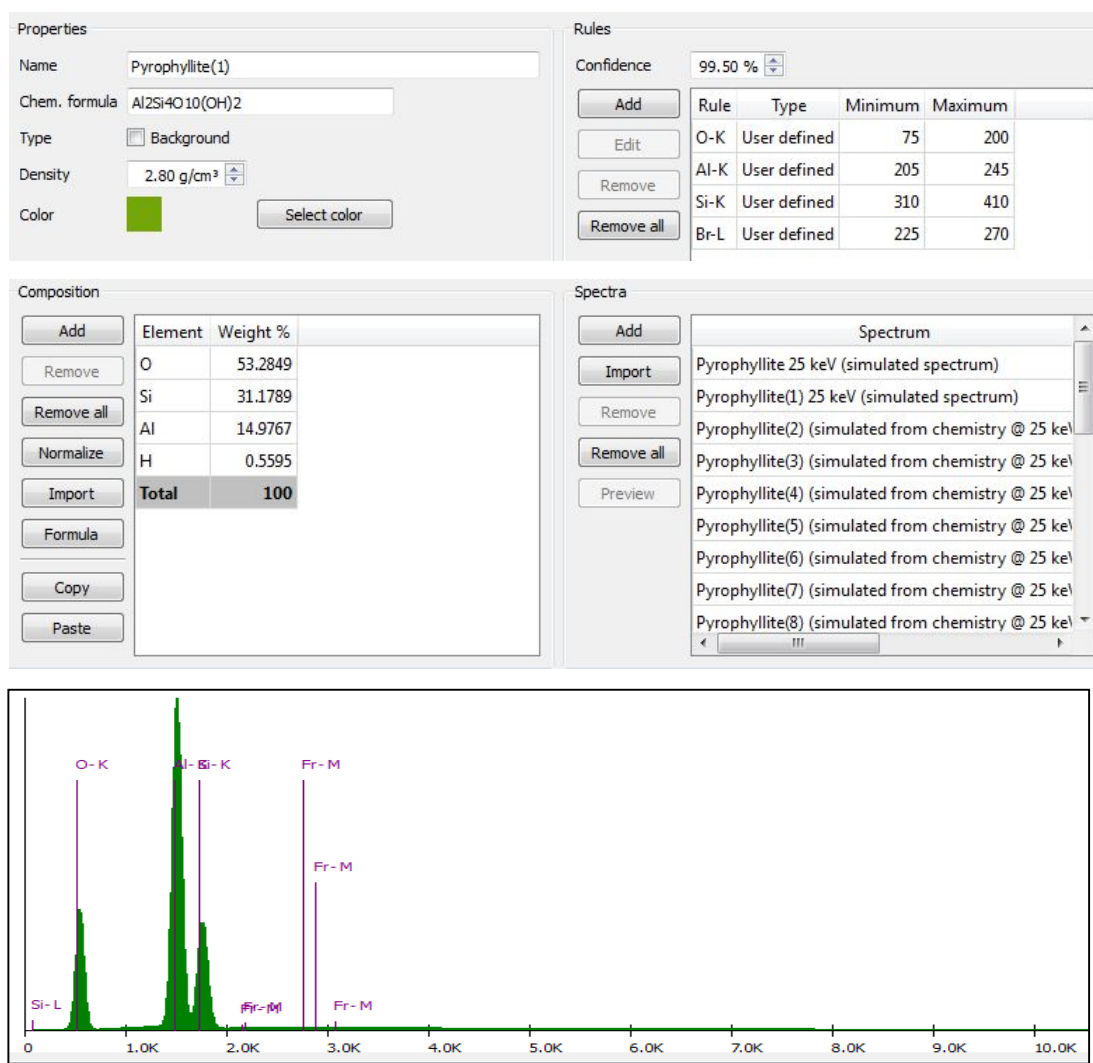



Figura 88: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirofilita

1.58 Piropo

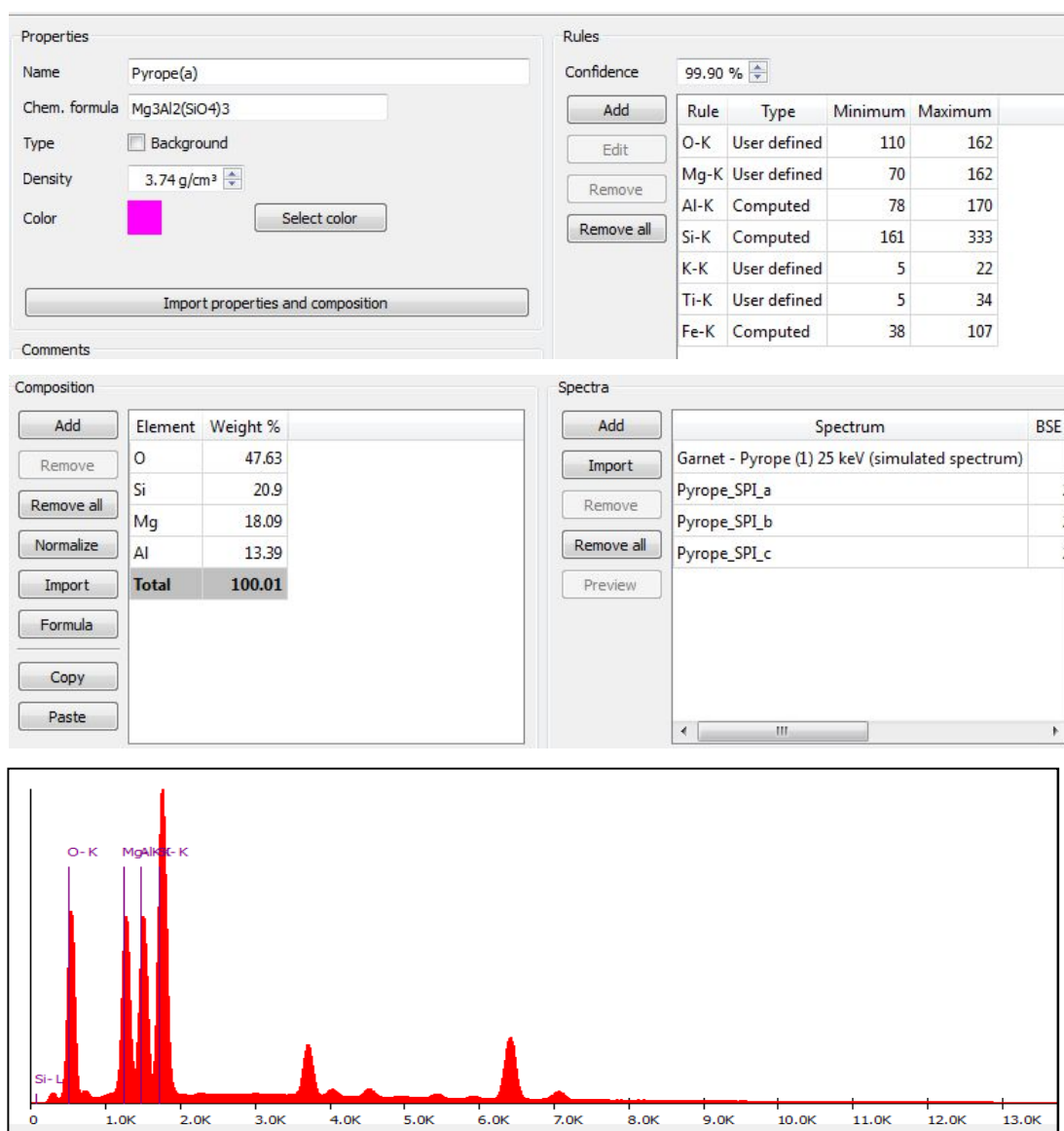



Figura 89: Regras de Classificação, Espectrograma do Piropo

1.59 Quartzo

Figura 101: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Quartzo.

1.60 Riebeckita

Figura 90: Regras de Classificação, Espectrograma da Riebeckita

1.61 Roscoelita

Figura 91: Regras de Classificação, Espectrograma da Roscoelita

1.62 Rodonita

Figura 92: Regras de Classificação, Espectrograma da Rodonita

1.63 Turmalina

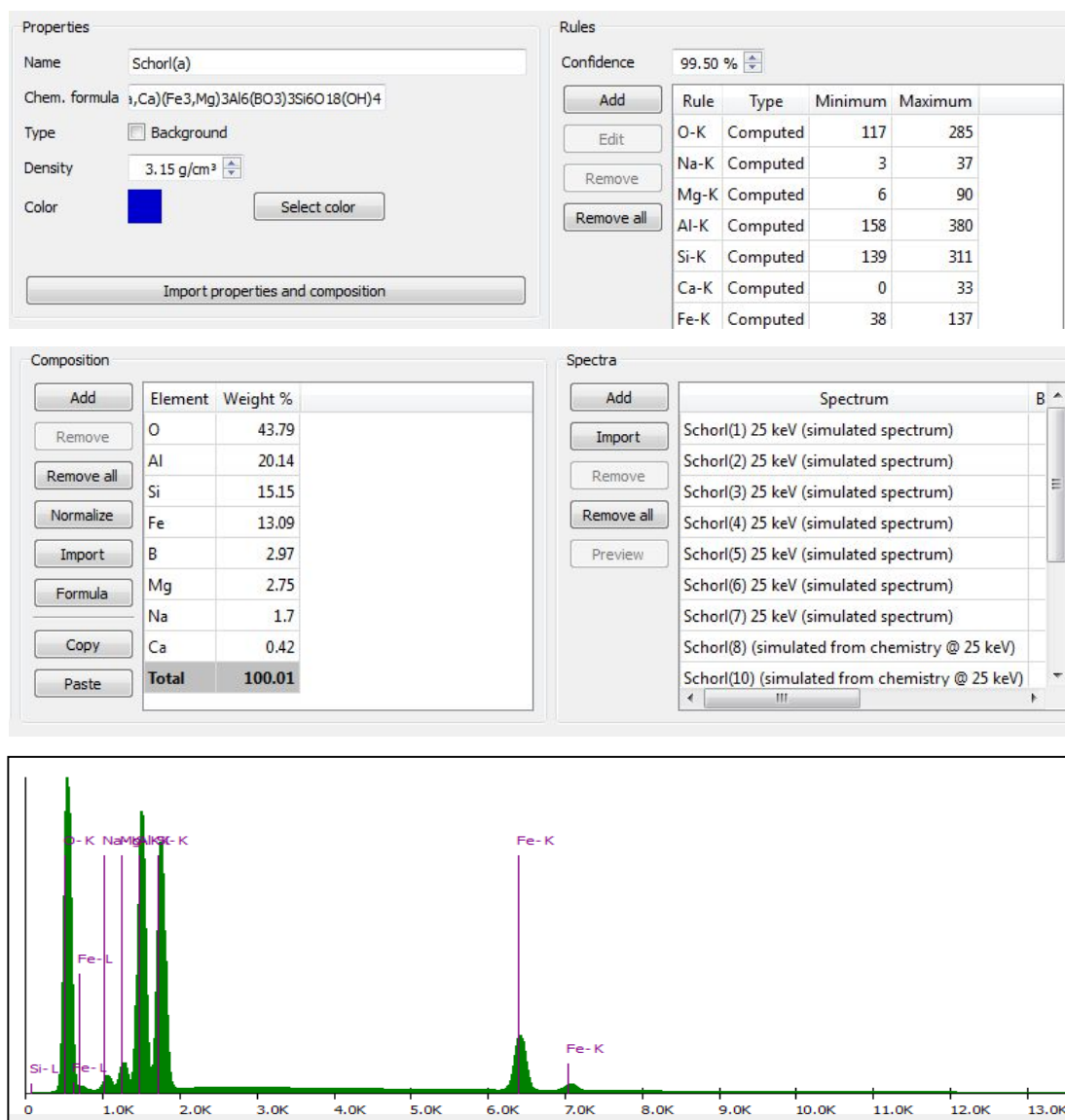



Figura 93: Regras de Classificação, Espectrograma da Turmalina

1.64 Escapolita

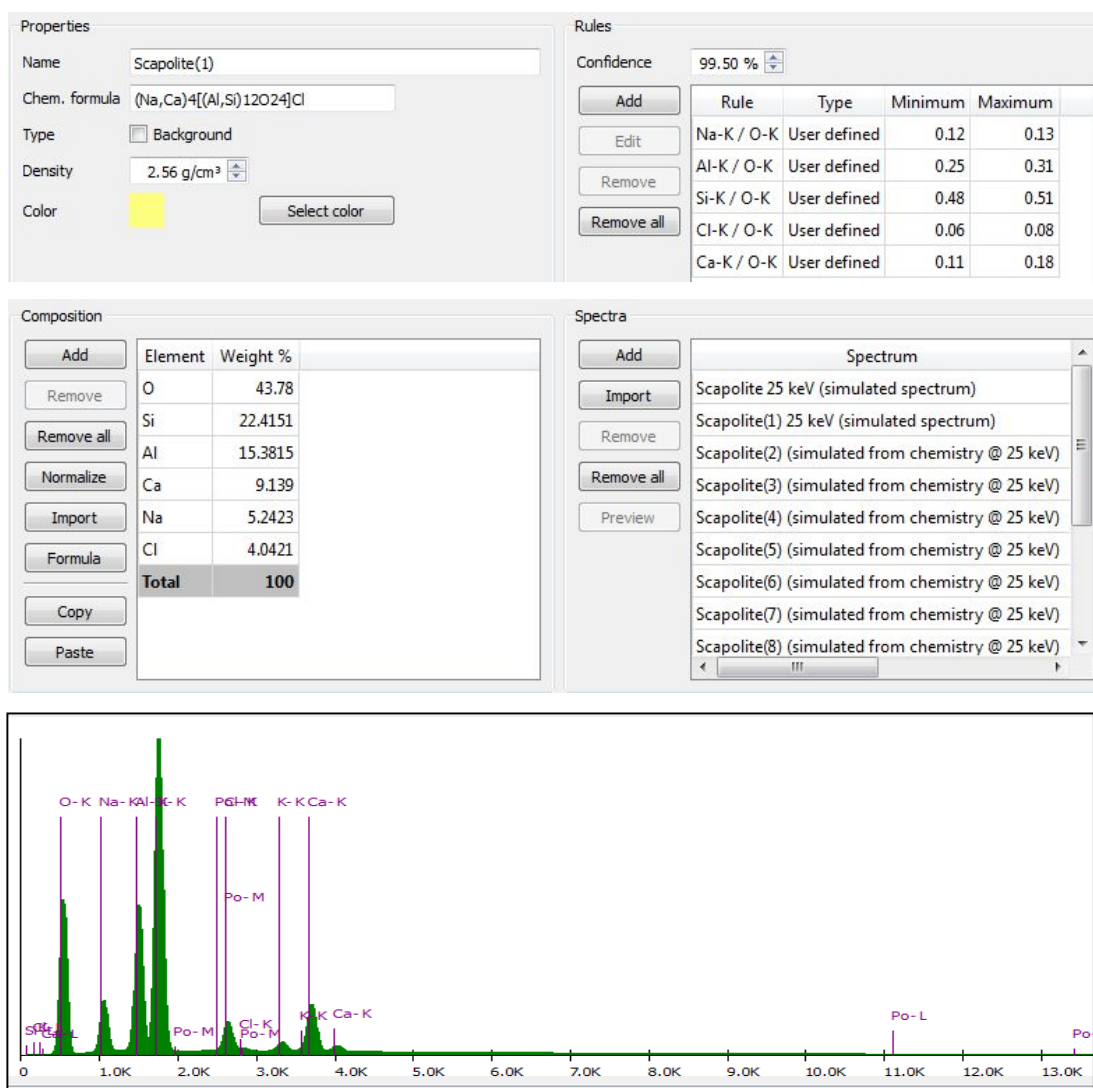



Figura 94: Regras de Classificação, Espectrograma da Escapolita

1.65 Sodalita

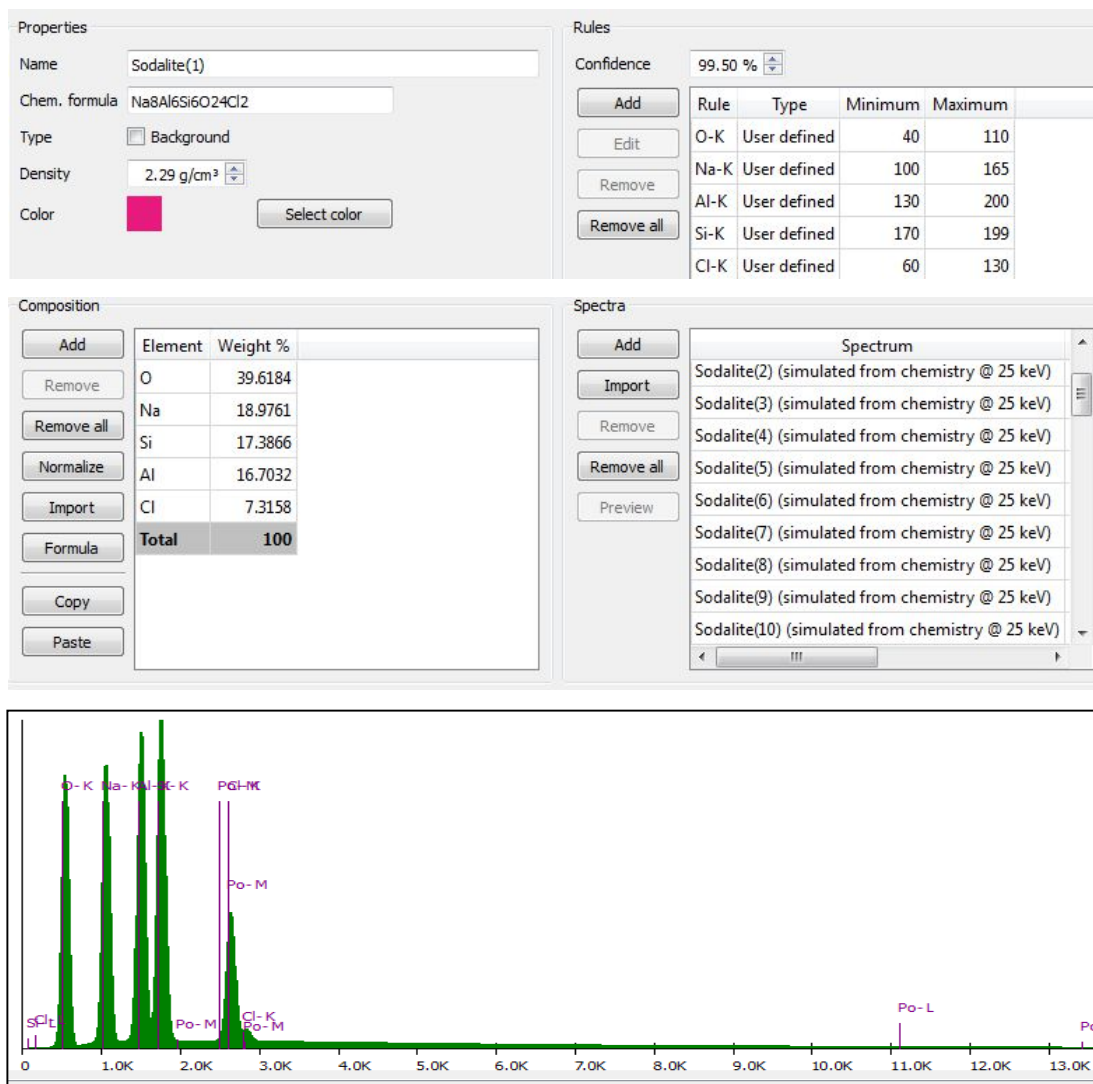



Figura 95: Regras de Classificação, Espectrograma da Sodalita

1.66 Espessartina

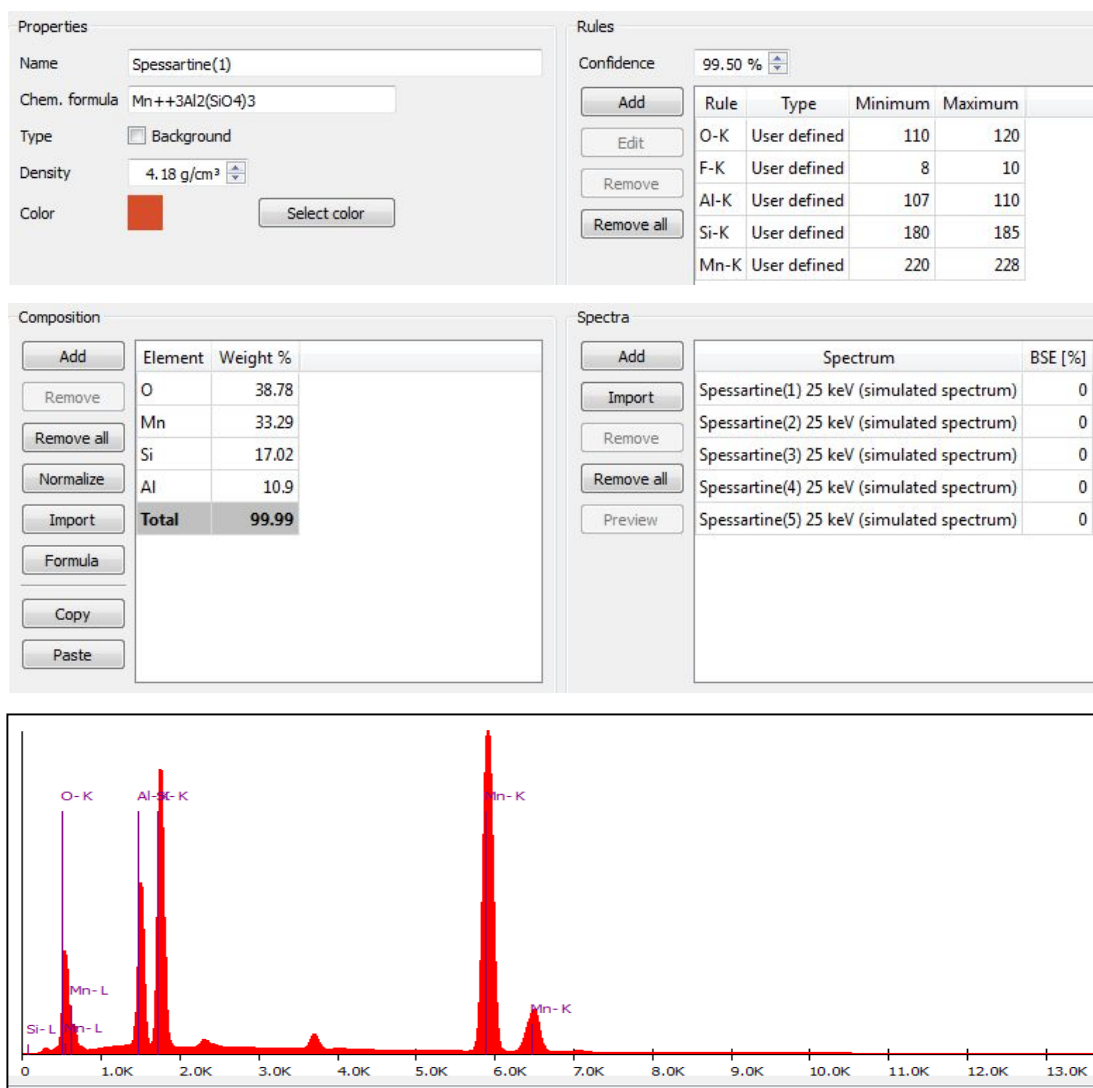



Figura 96: Regras de Classificação, Espectrograma da Espessartina

1.67 Espodumenio

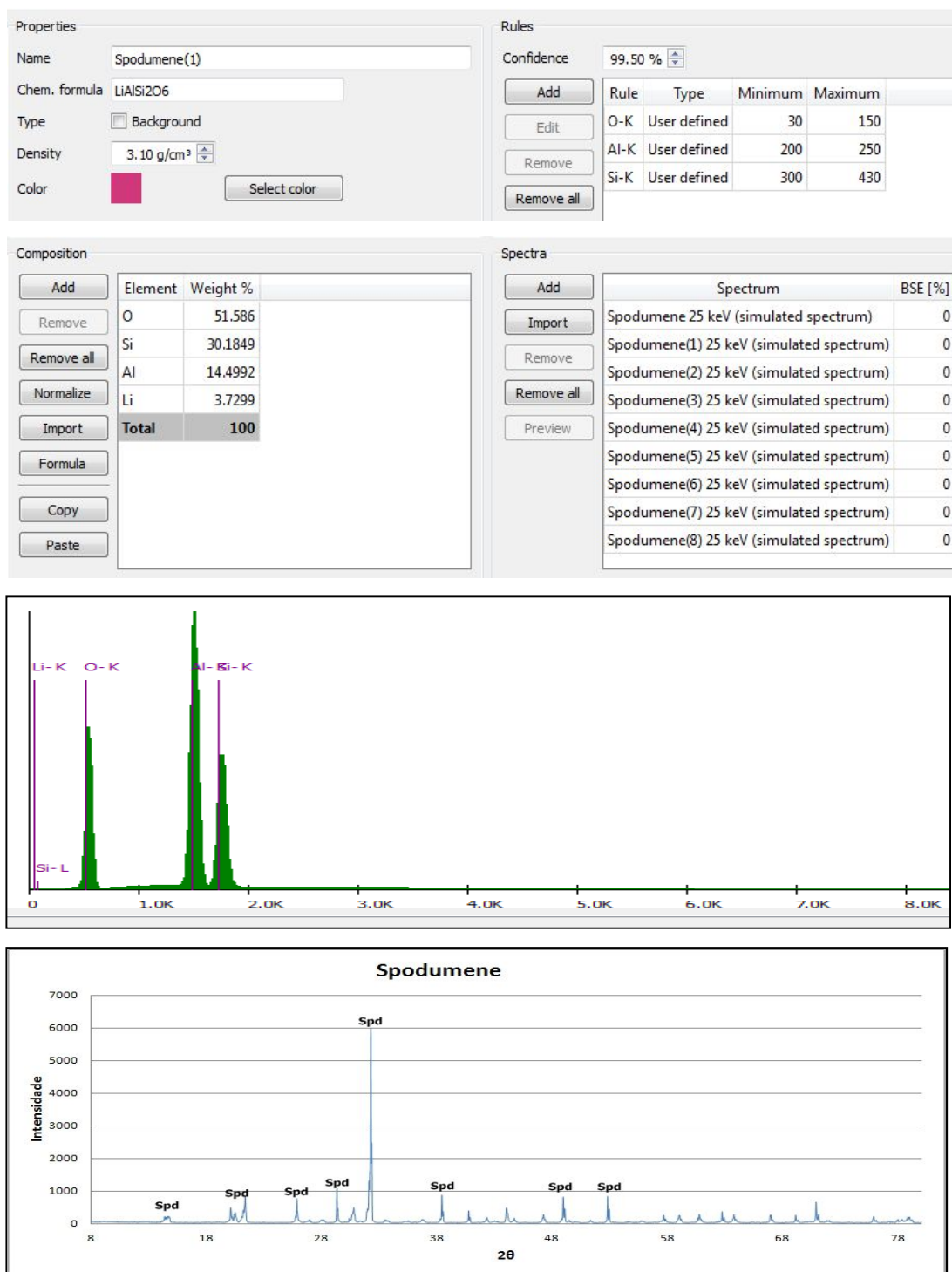



Figura 97: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Espodumênio

1.68 - Estaurolita

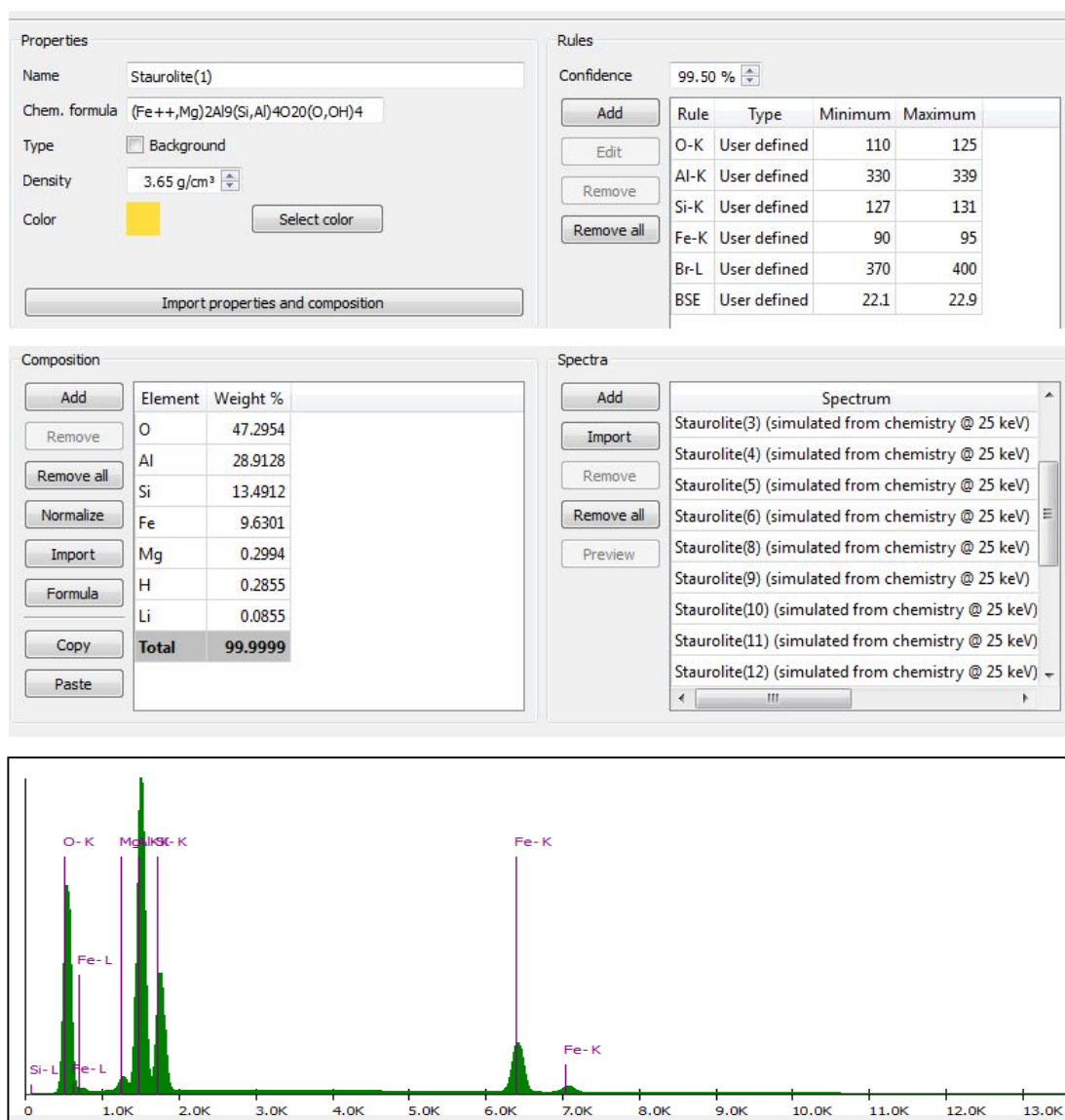



Figura 98: Regras de Classificação, Espectrograma da Estaurolita

1.69 -Talco

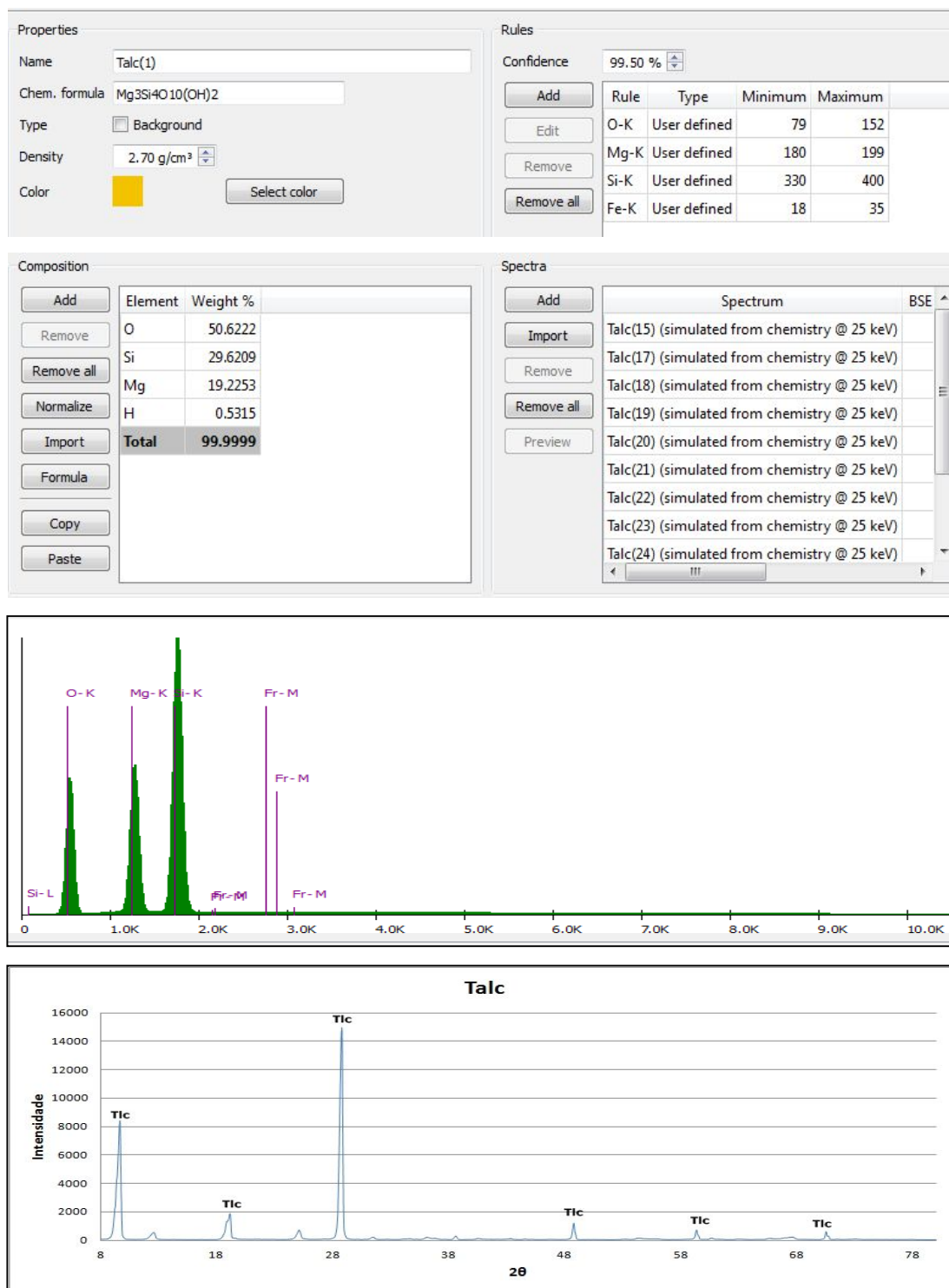



Figura 99: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Talco

1.70 Titanita

Figura 100: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Titanita

1.71 Topázio

Figura 101: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Topázio

1.72 -Tremolita

Figura 102: Regras de Classificação, Espectrograma da Tremolita

1.73 - Uvarovita

Figura 103: Regras de Classificação, Espectrograma da Uvarovita

1.74 - Vermiculita

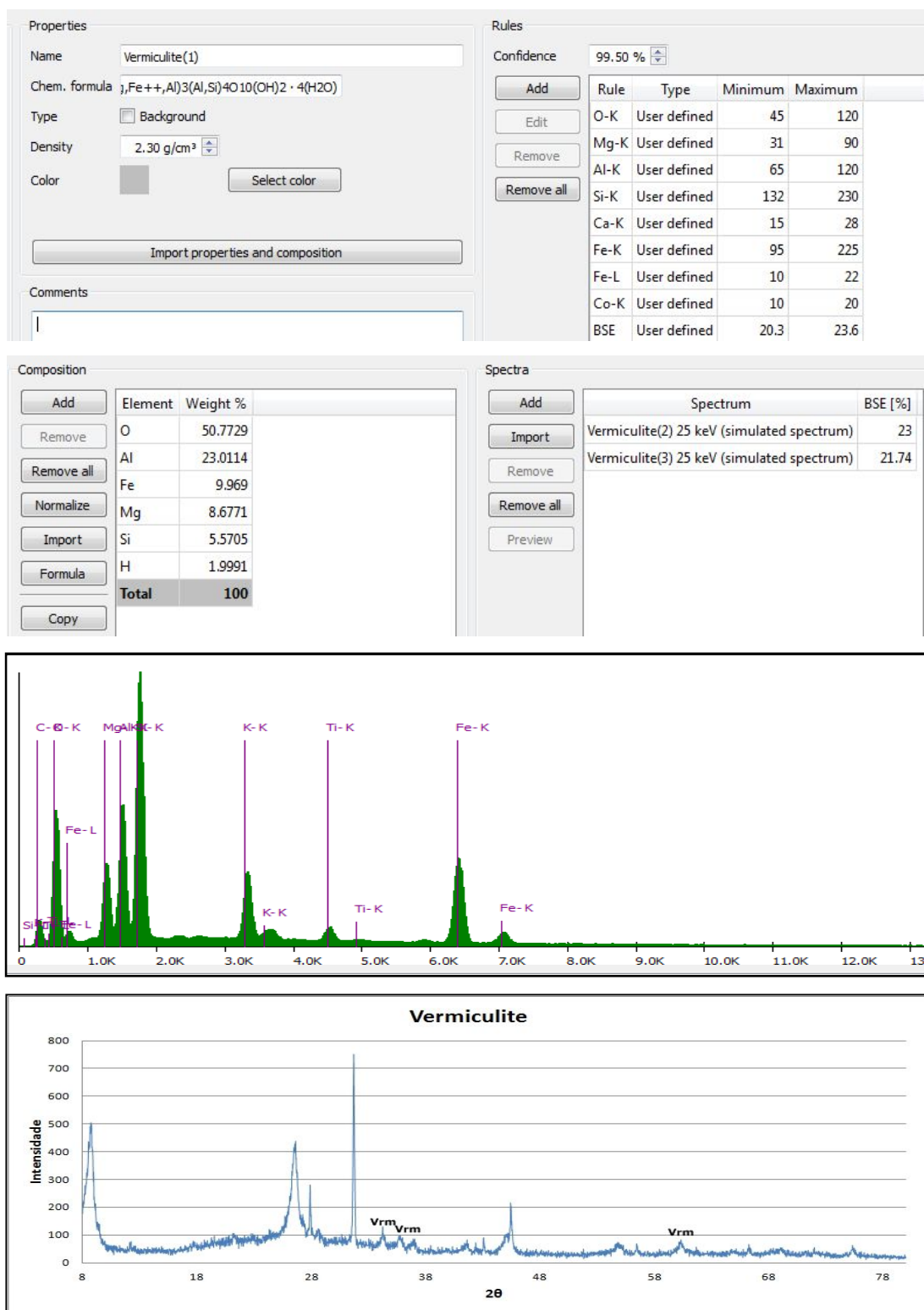



Figura 104: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Vermiculita

1.75 Vesuvianita

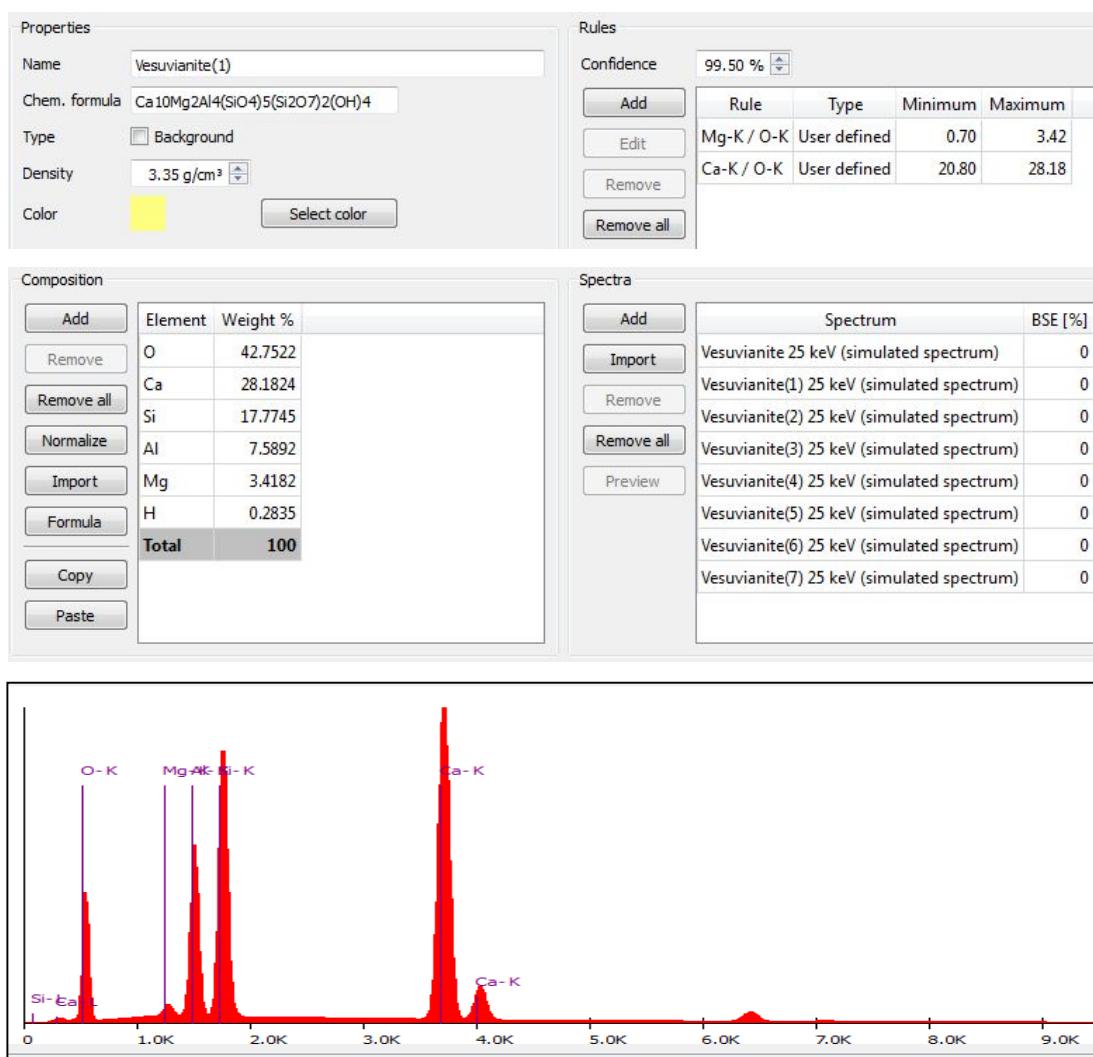



Figura 105: Regras de Classificação, Espectrograma da Vesuvianita

1.76 Wollastonita

Figura 106: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Wollastonita

1.77 - Zircão

Figura 107: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Zircão

1.78 - Zoisita

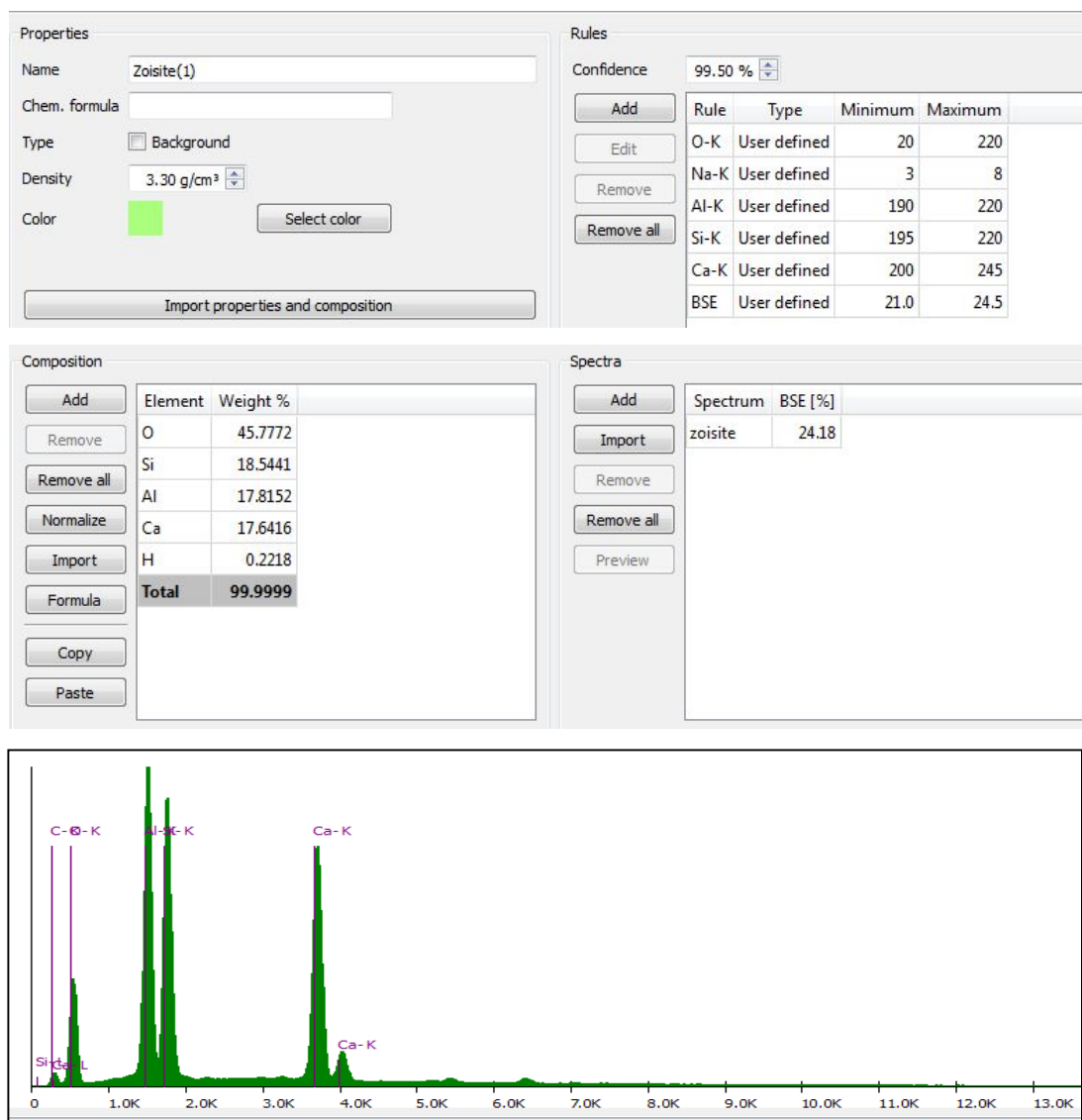



Figura 108: Regras de Classificação, Espectrograma da Zoisita

1.79 - Zunyita

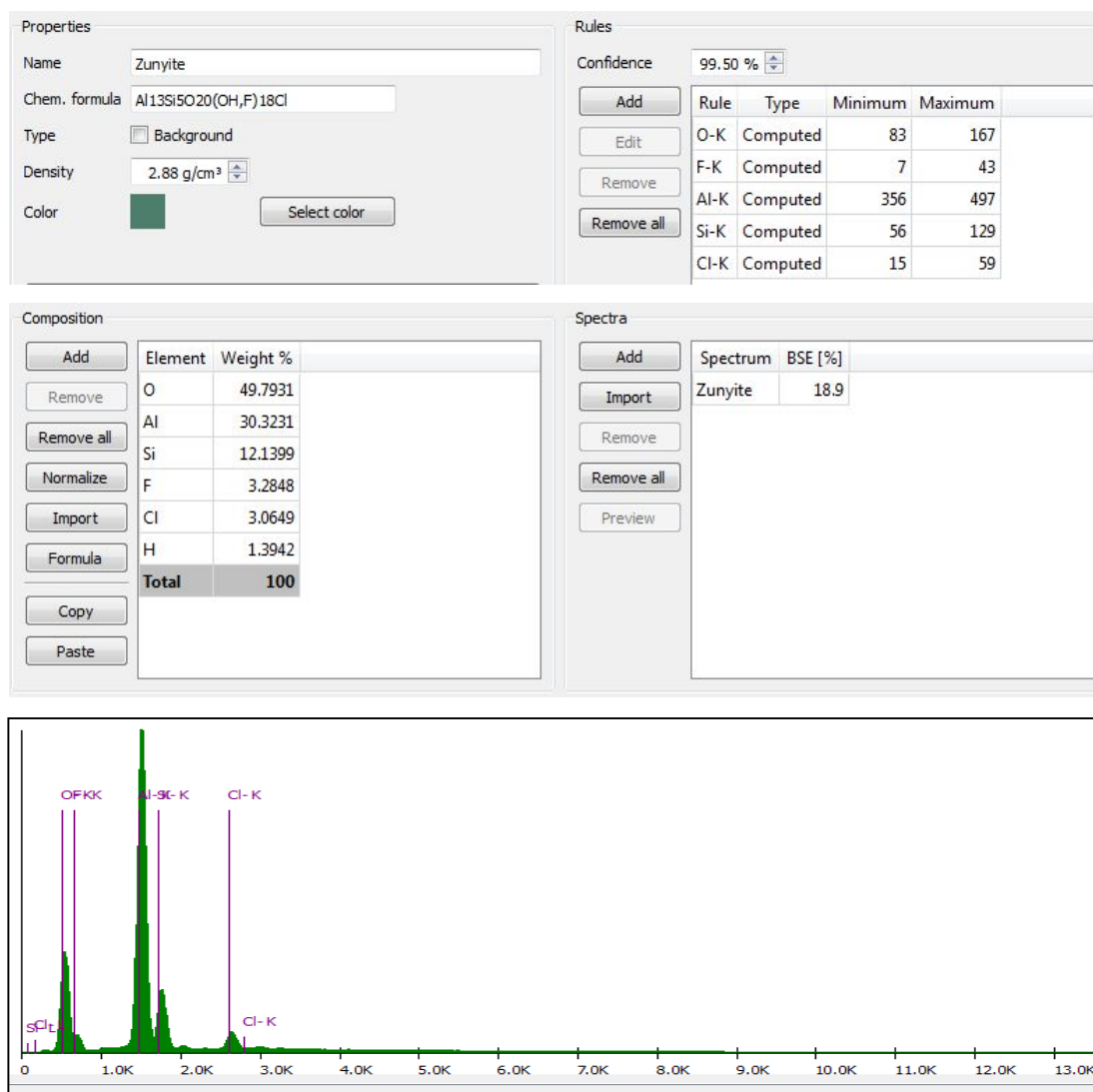



Figura 121: Regras de Classificação, Espectrograma da Zunyita

2. ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

2.1. - Aluminocerita (Ce)

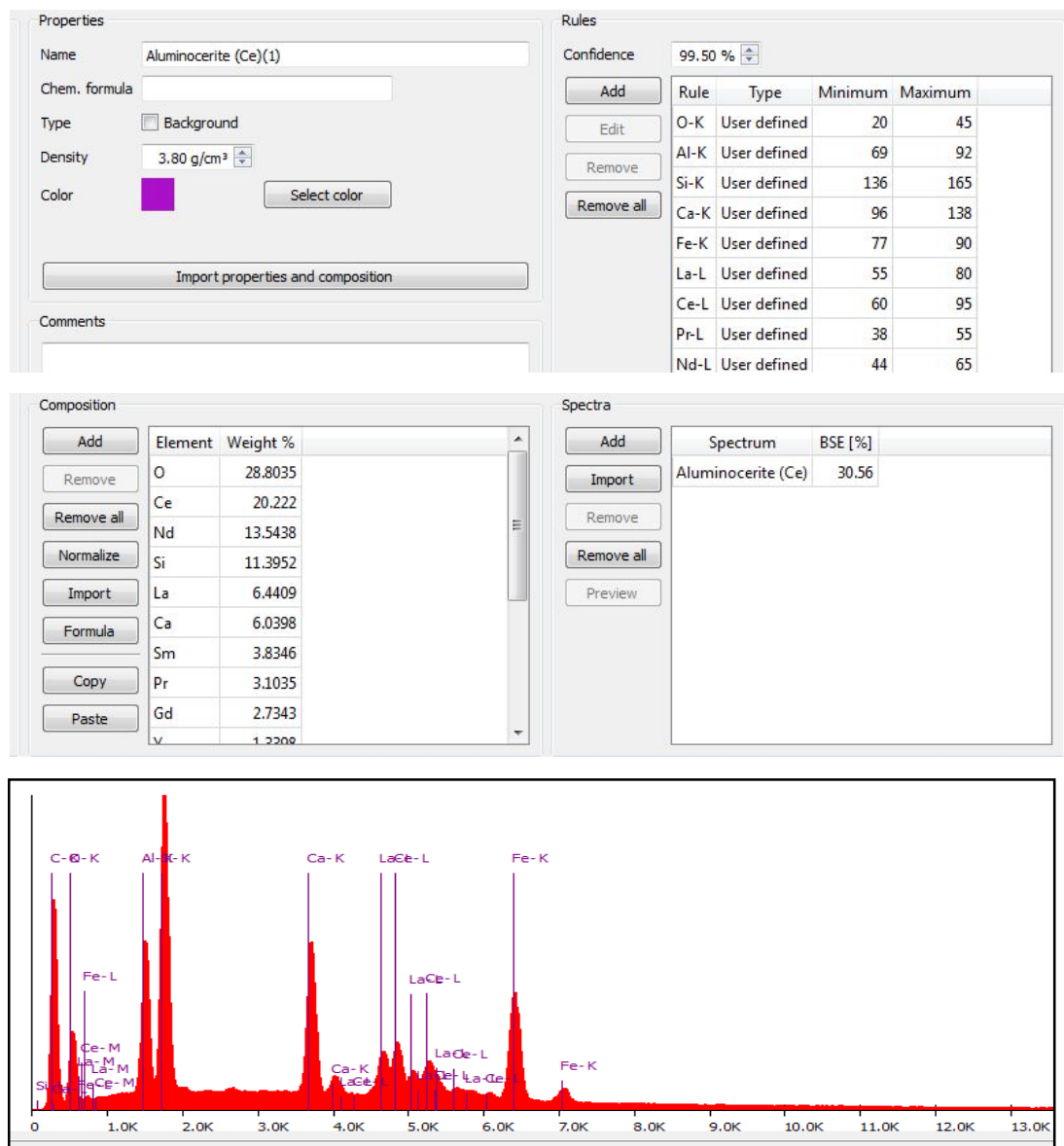



Figura 109: Regras de Classificação, Espectrograma da Aluminocerita (Ce)

2.2. - Badeleyíta

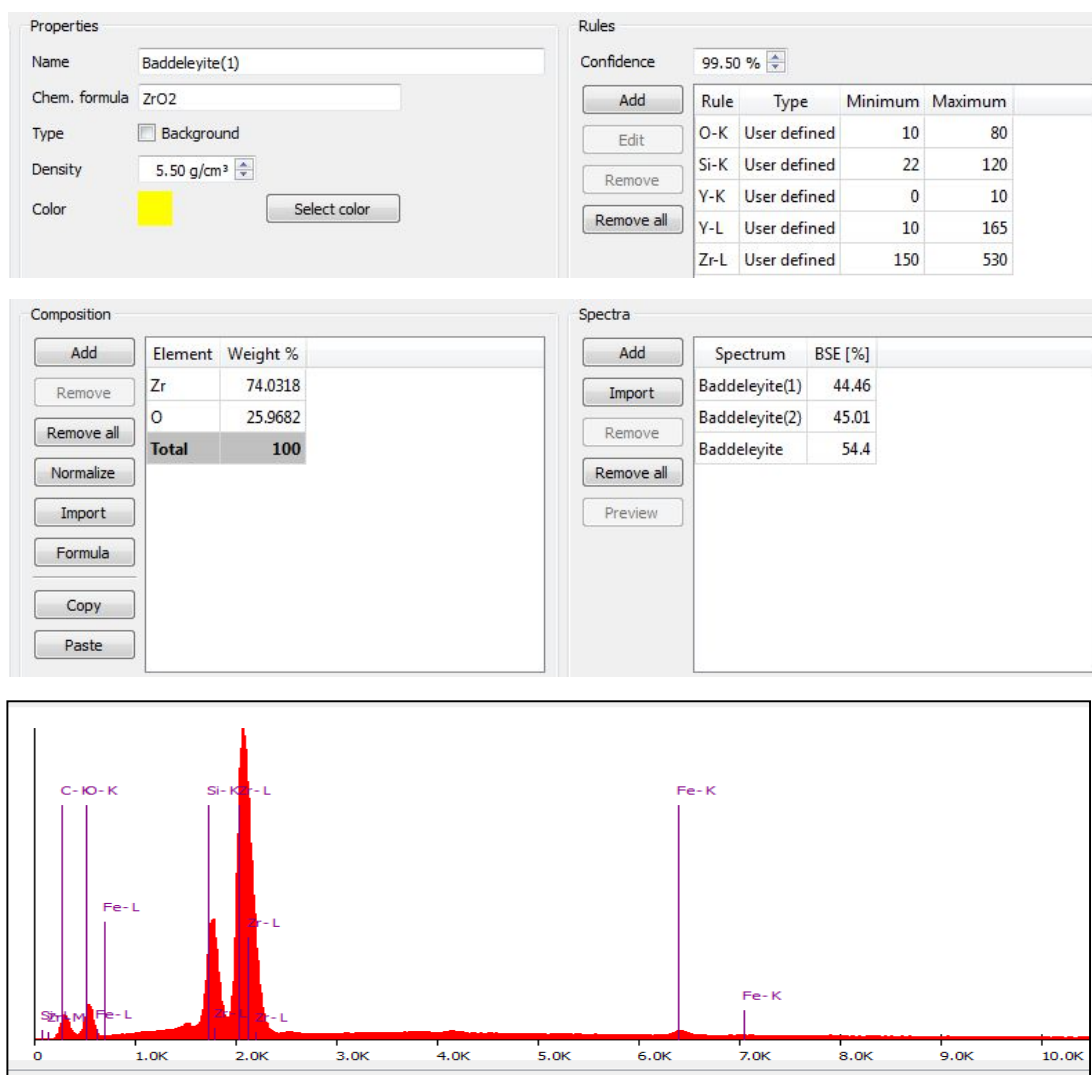



Figura 110: Regras de Classificação, Espectrograma da Badeleyita

2.3. - Badeleyita+Pirolusita

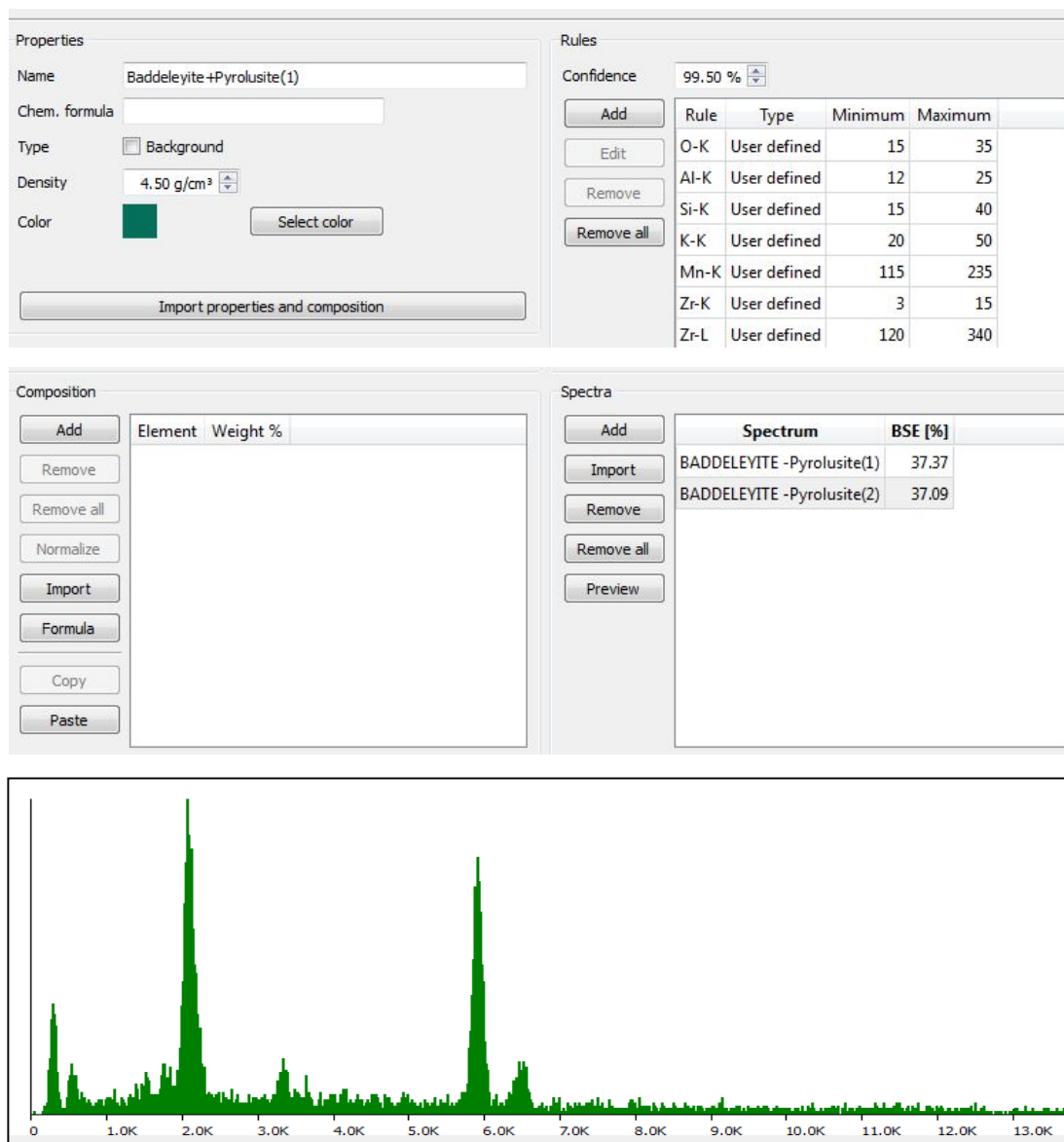



Figura 111: Regras de Classificação, Espectrograma da Badeleyita e Pirolusita

2.4. - Bismutocolumbita

Figura 112: Regras de Classificação, Espectrograma da BismutoColumbita

2.5. - Cassiterita

Figura 113: Regras de Classificação, Espectrograma da Cassiterita

2.6. - Cromita

Figura 114: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Cromita

2.7. - Columbita

Figura 115: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Columbita

2.8. - Columbita- (Mn)

Figura 116: Regras de Classificação, Espectrograma da Columbita- Mn

2.9. - Corindón

Figura 117: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Córindon

2.10. Cuprita

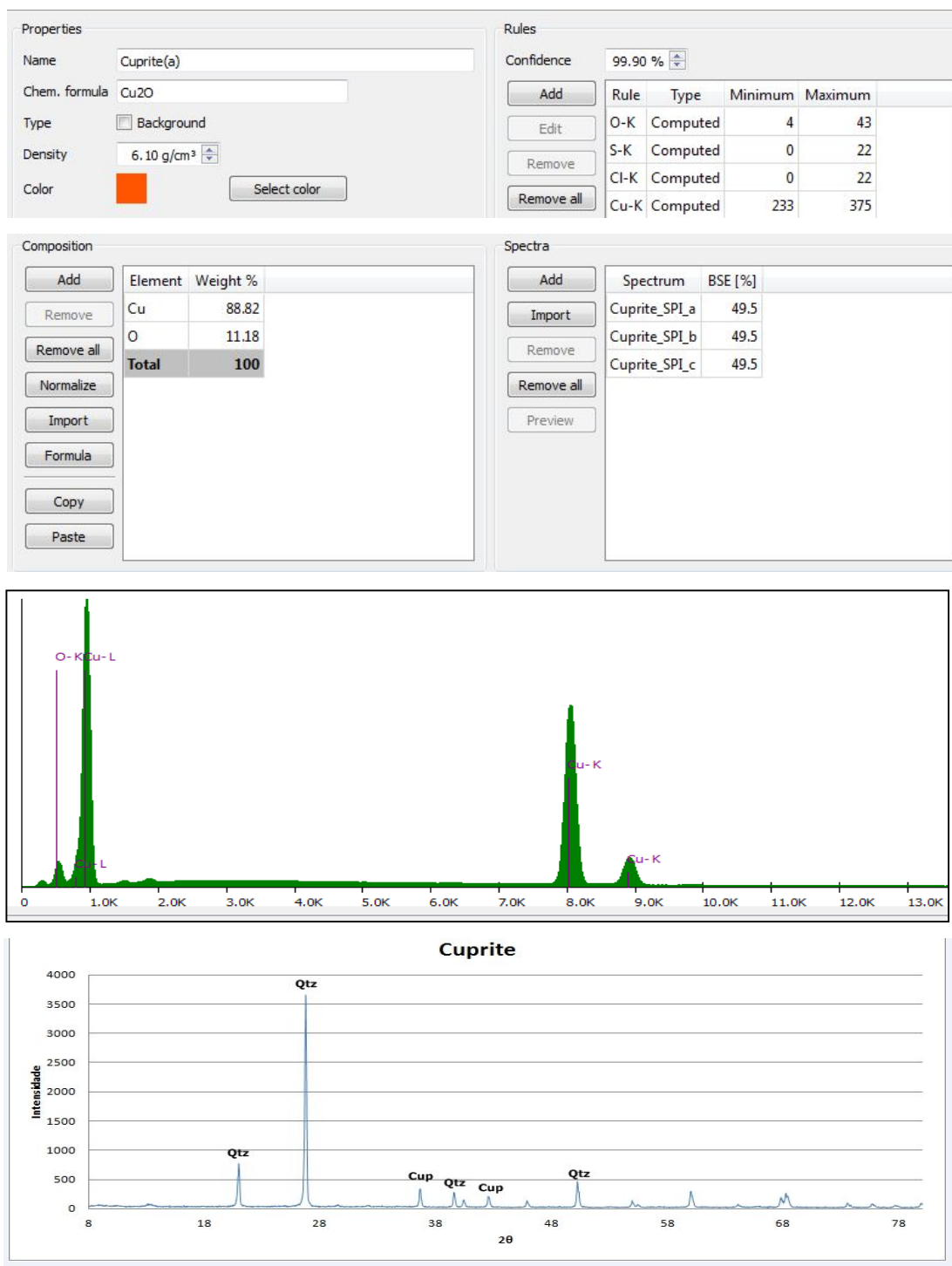



Figura 118: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Cuprita

2.11. Diásporo

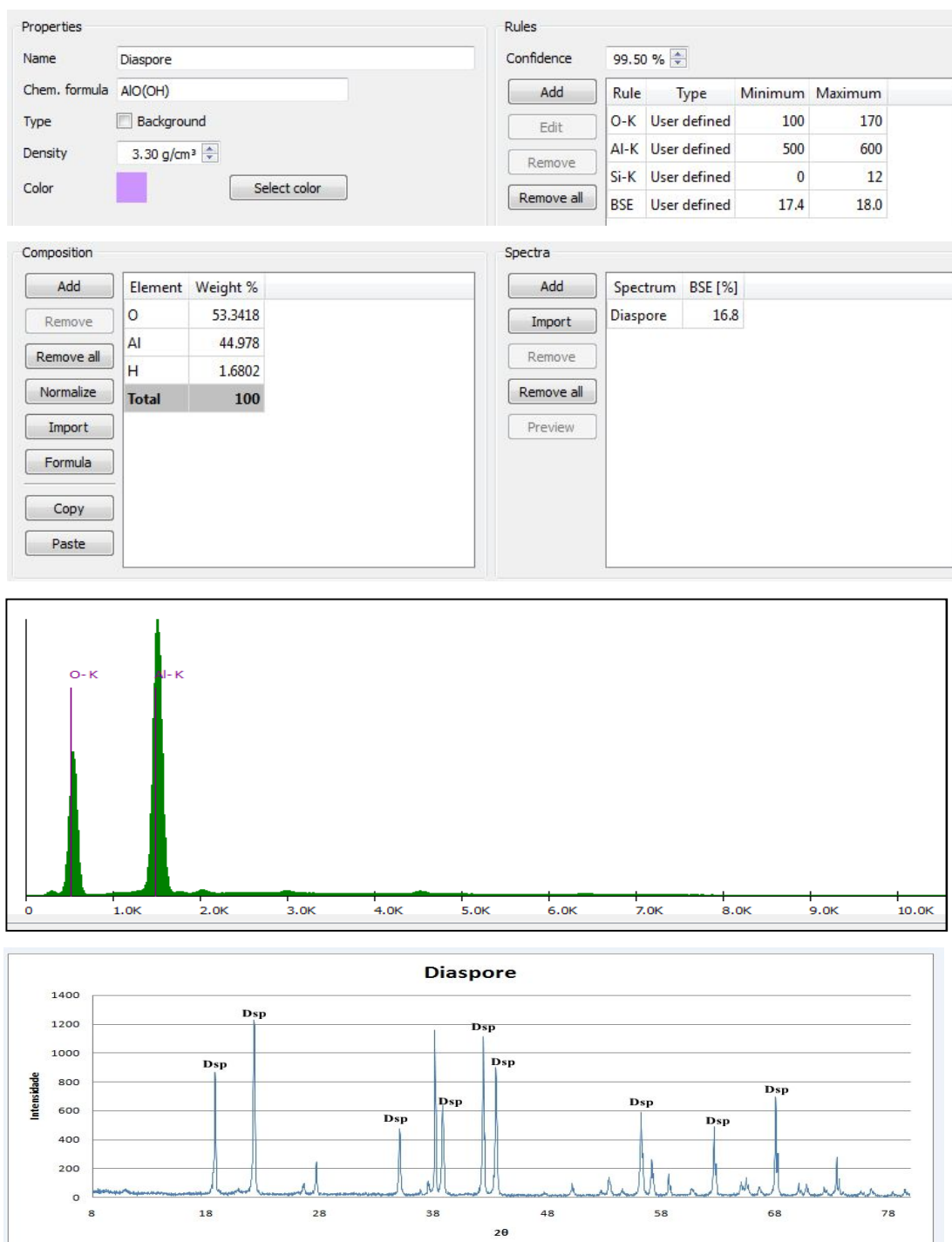



Figura 119: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Diásporo

2.12. Diásporo- (Fe)

Figura 120: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Diásporo-Fe

2.13. Diásporo- (Fe-Mn)

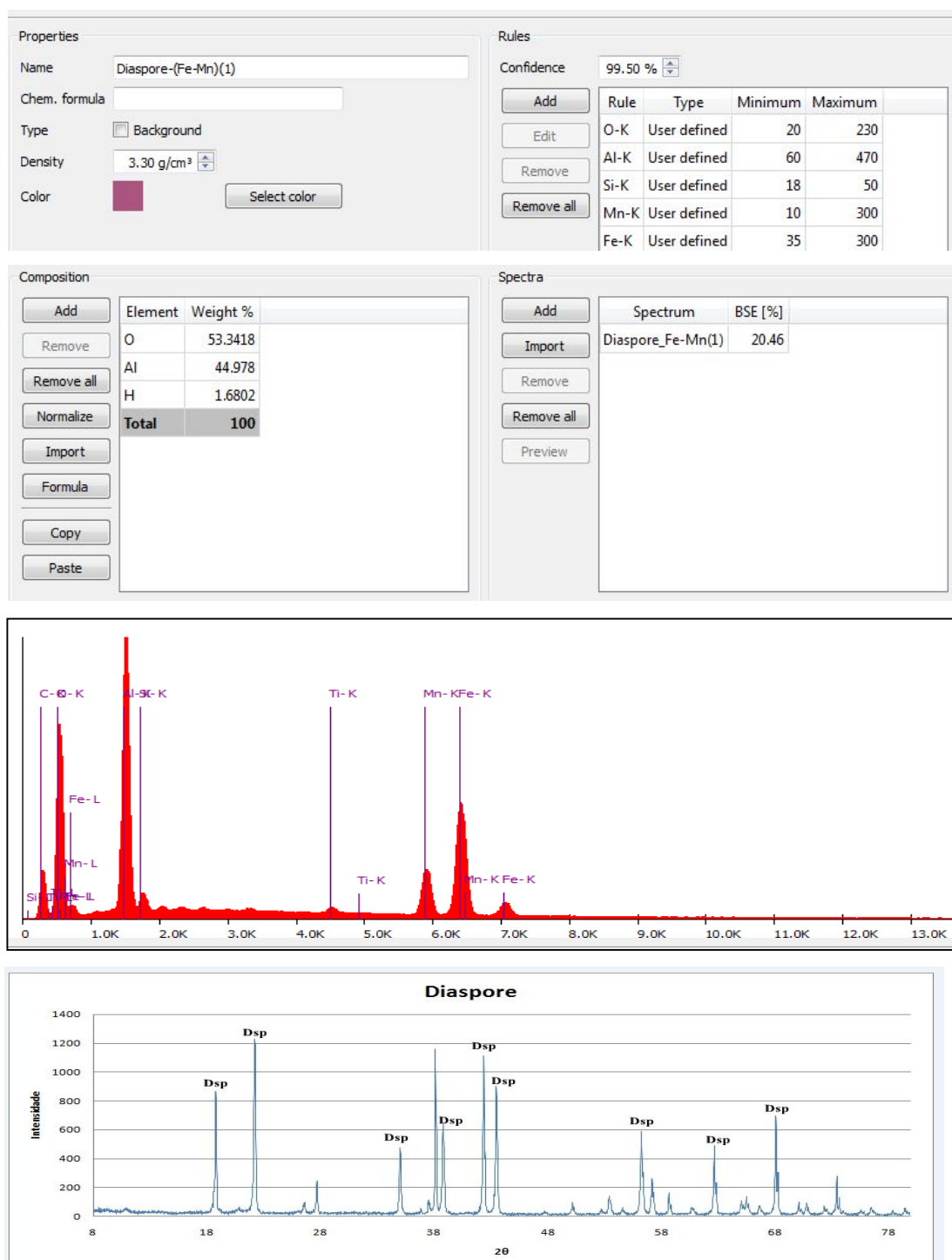



Figura 121: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Diásporo-Fe-Mn

2.14. Fersmita

Figura 122: Regras de Classificação, Espectrograma da Fesrmita

2.15. Fersmita- (Nb)

Figura 123: Regras de Classificação, Espectrograma da Fesrmita-Nb

2.16. Fergusonita

Figura 124: Regras de Classificação, Espectrograma da Fergusonita

2.17. Gibsita

Figura 125: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Gibsita

2.18. Goethita

Figura 126: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Goetita

2.19. Hematita/Magnetita

Figura 127: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Hematita-Magnetita

2.20. Ilmenite

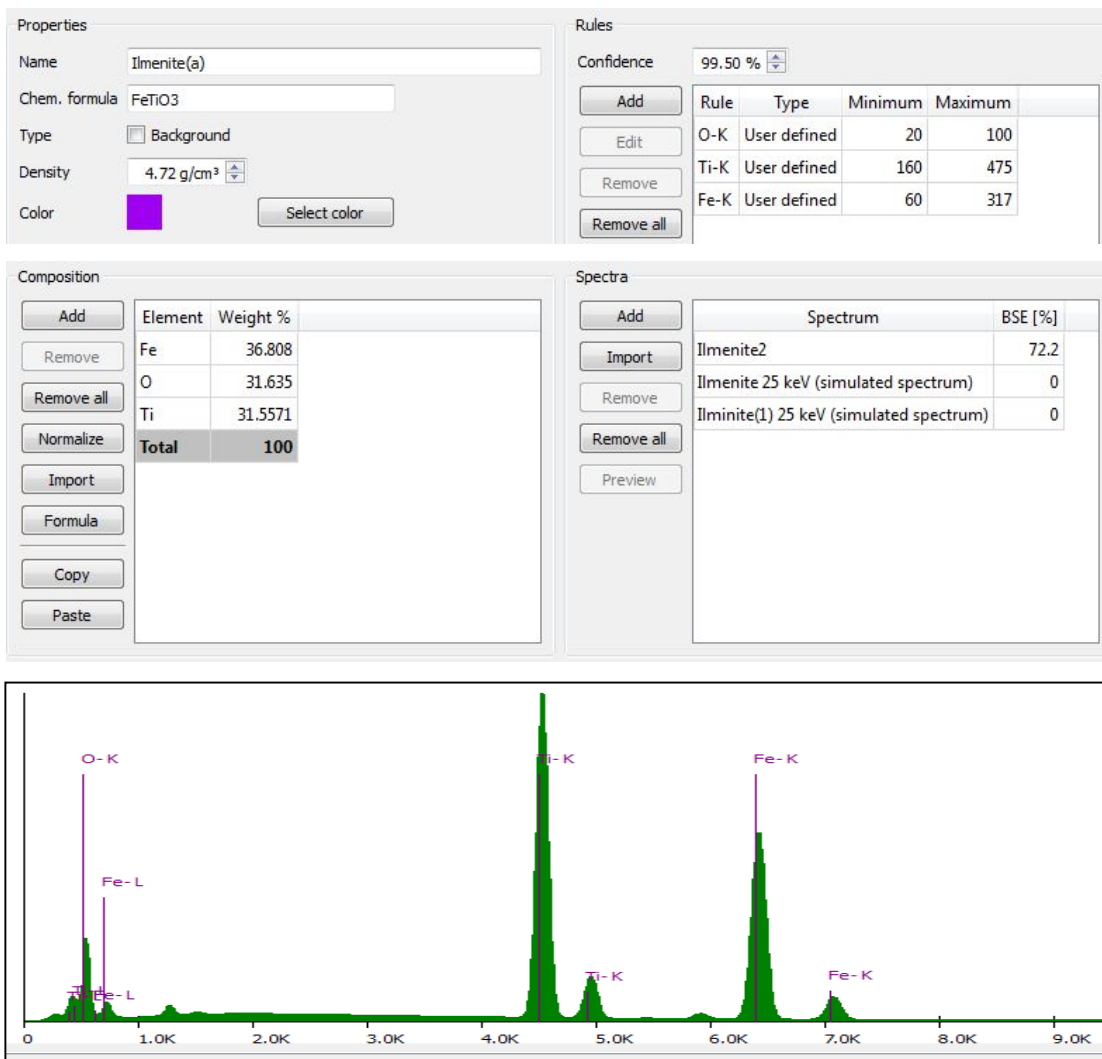



Figura 128: Regras de Classificação, Espectrograma da Ilmenita

2.21. Jacobsite

Figura 129: Regras de Classificação, Espectrograma da Jacobsita

2.22. Peroviskita

Figura 130: Regras de Classificação, Espectrograma da Peroviskita

2.23. Piromorfita

Figura 131: Regras de Classificação, Espectrograma da Piromorfita

2.24. Pirolusita

Figura 132: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirolusita

2.25. Rutilo-Anatásio

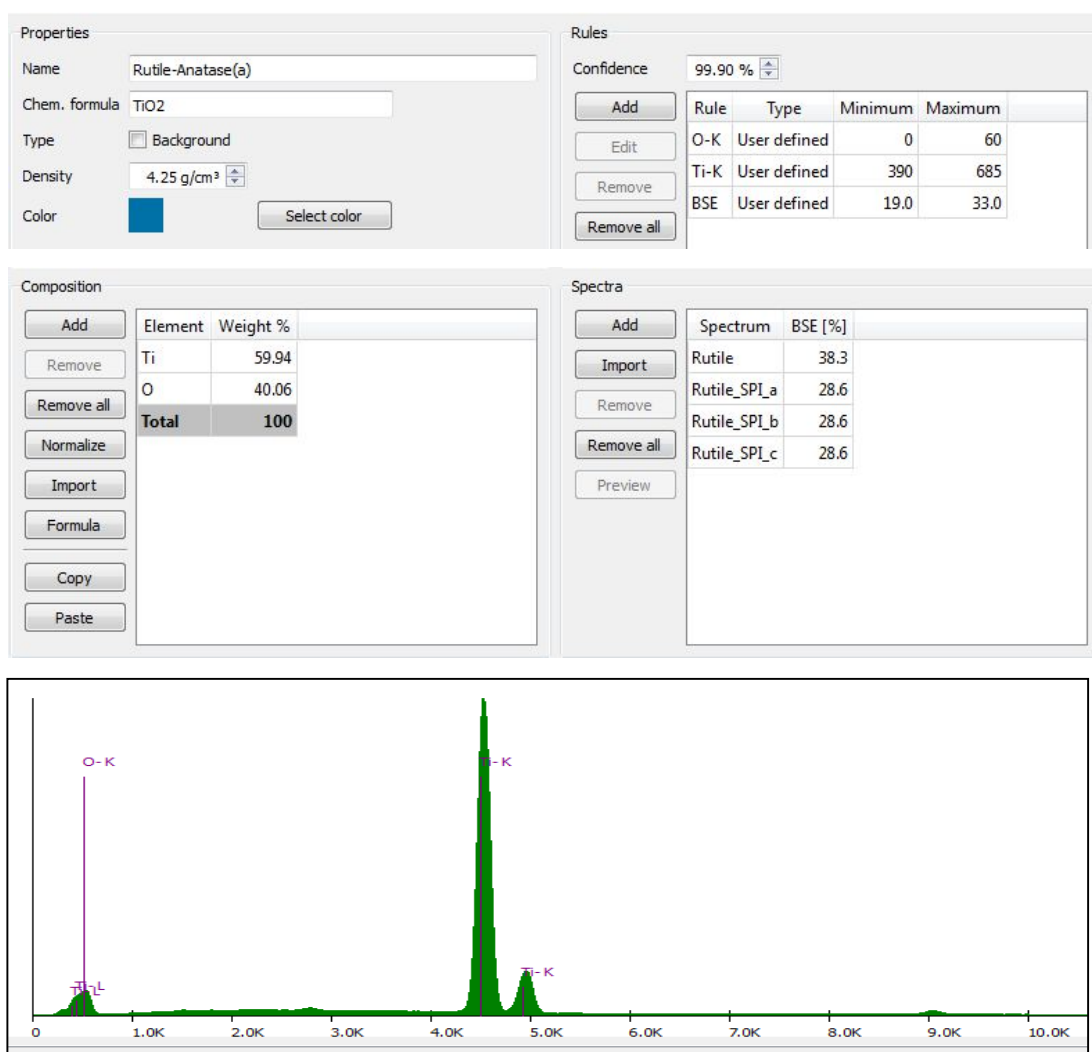



Figura 133: Regras de Classificação, Espectrograma do Rutilo/ Anatásio

2.26. Rinersonita

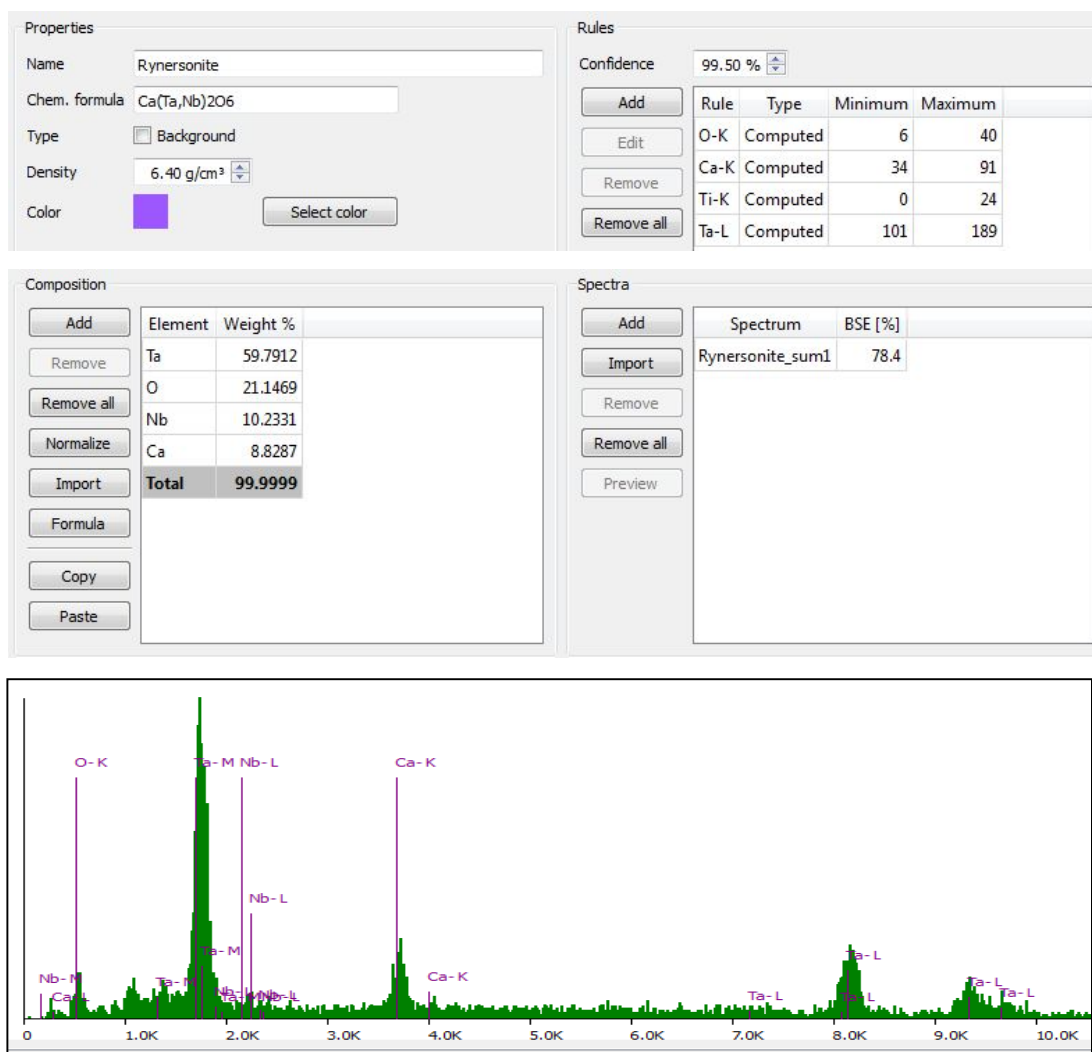



Figura 134: Regras de Classificação, Espectrograma da Rinersonita

2.27. Tantalita- (Fe)

Figura 135: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Tantalita-Fe

2.28. Tantalita-(Mn)

,

Figura 136: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Tantalita-Mn

2.29. Titanowodginita

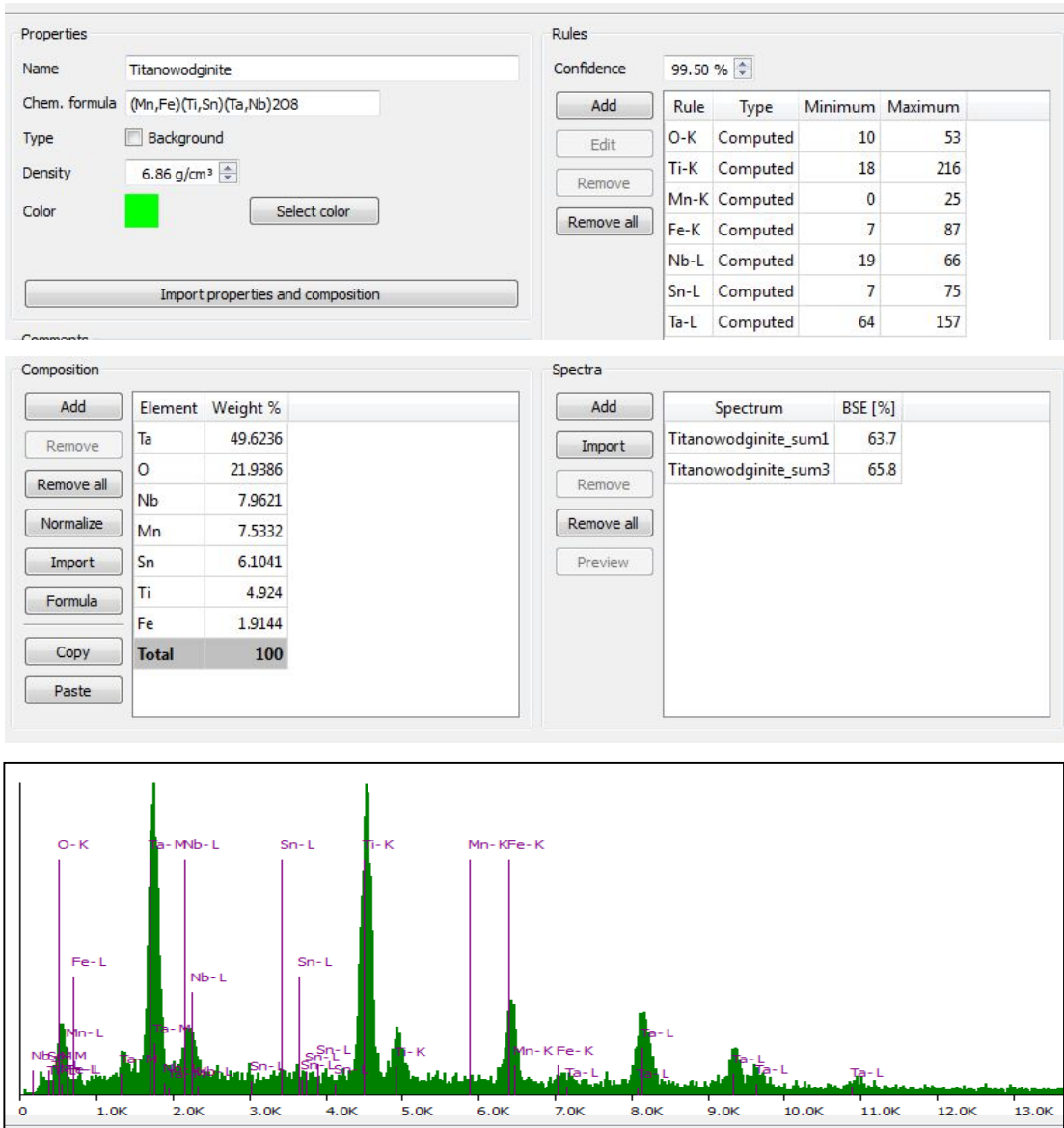



Figura 137: Regras de Classificação, Espectrograma da Titanowodginita

2.30. Uraninita

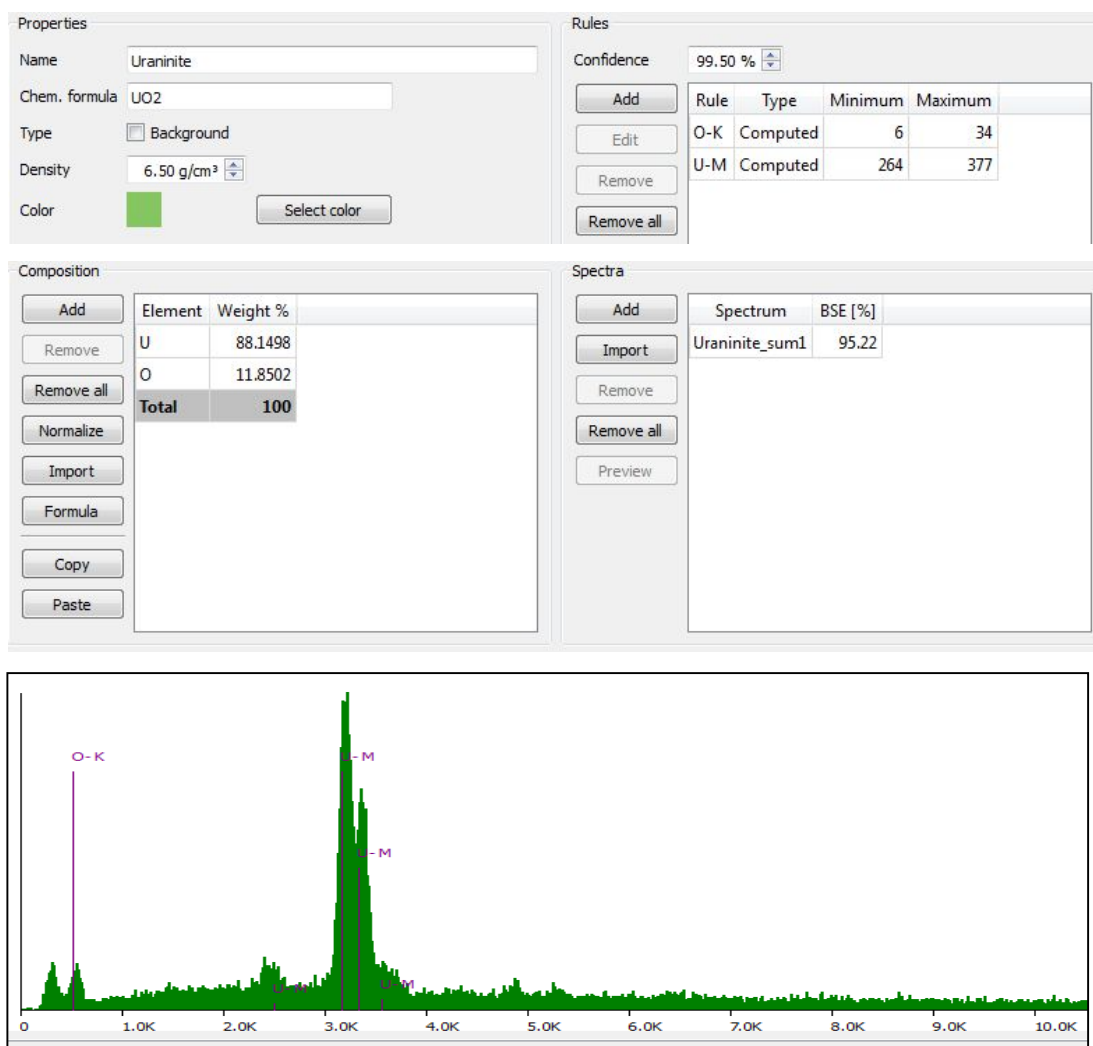



Figura 138: Regras de Classificação, Espectrograma da Uraninita

2.31. Vesuvianita

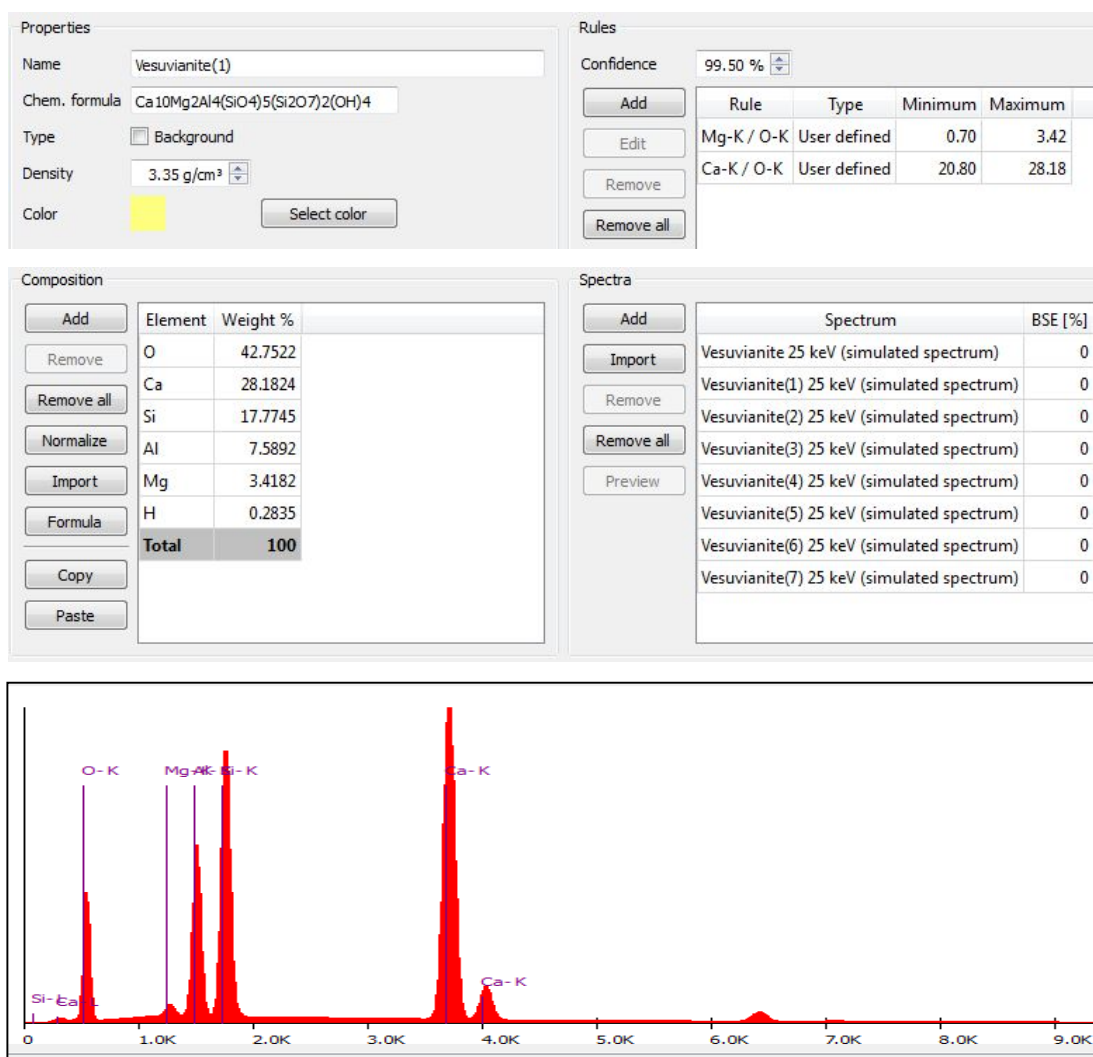



Figura 139: Regras de Classificação, Espectrograma da Vesuvianita

3. SULFETOS

3.1. Ouro Pigmento

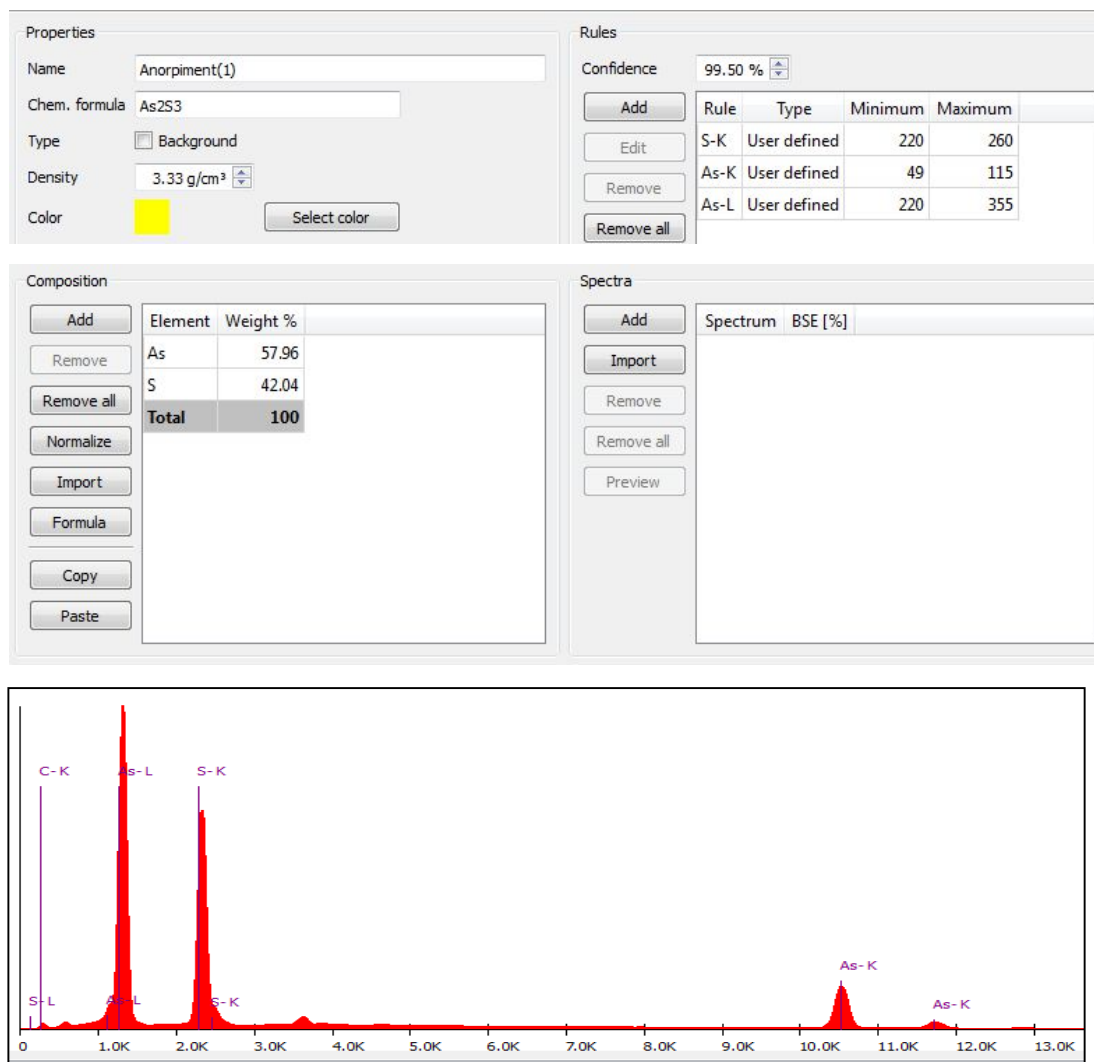



Figura 140: Regras de Classificação, Espectrograma do Ouro Pigmento

3.2. Arsenopirita

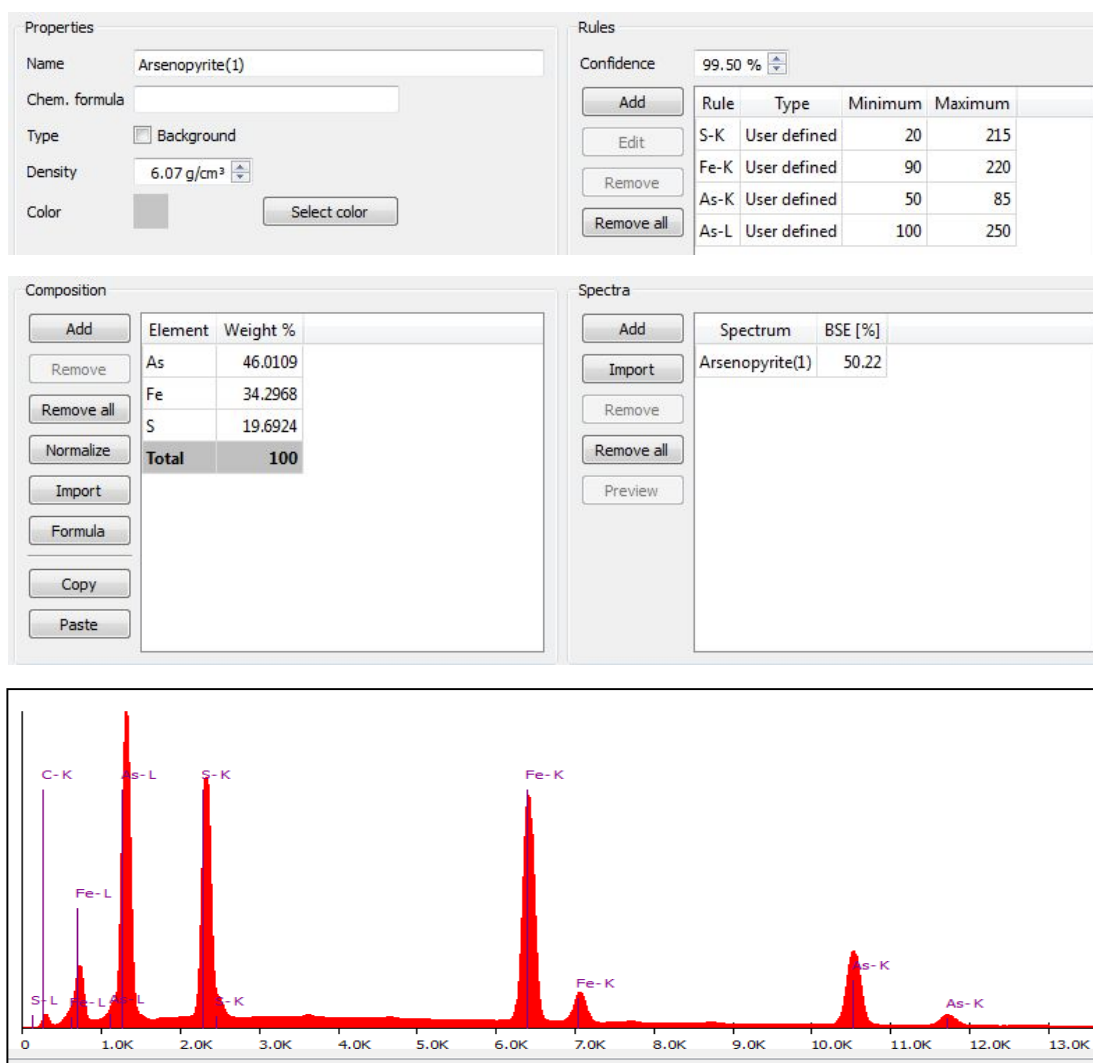



Figura 141: Regras de Classificação, Espectrograma da Arsenopirita

3.3. Berndtita

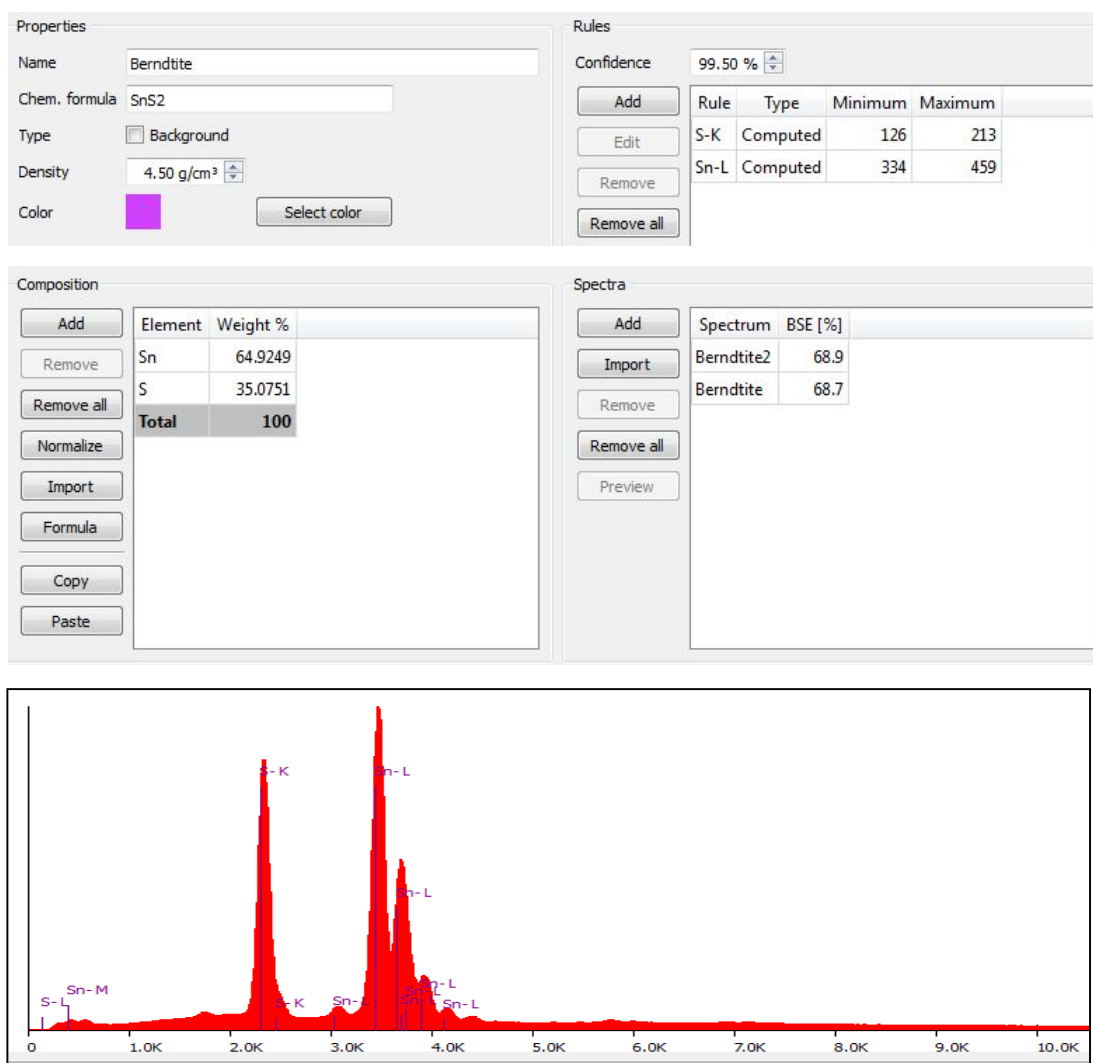



Figura 142: Regras de Classificação, Espectrograma da Berndtita

3.4. Bornita

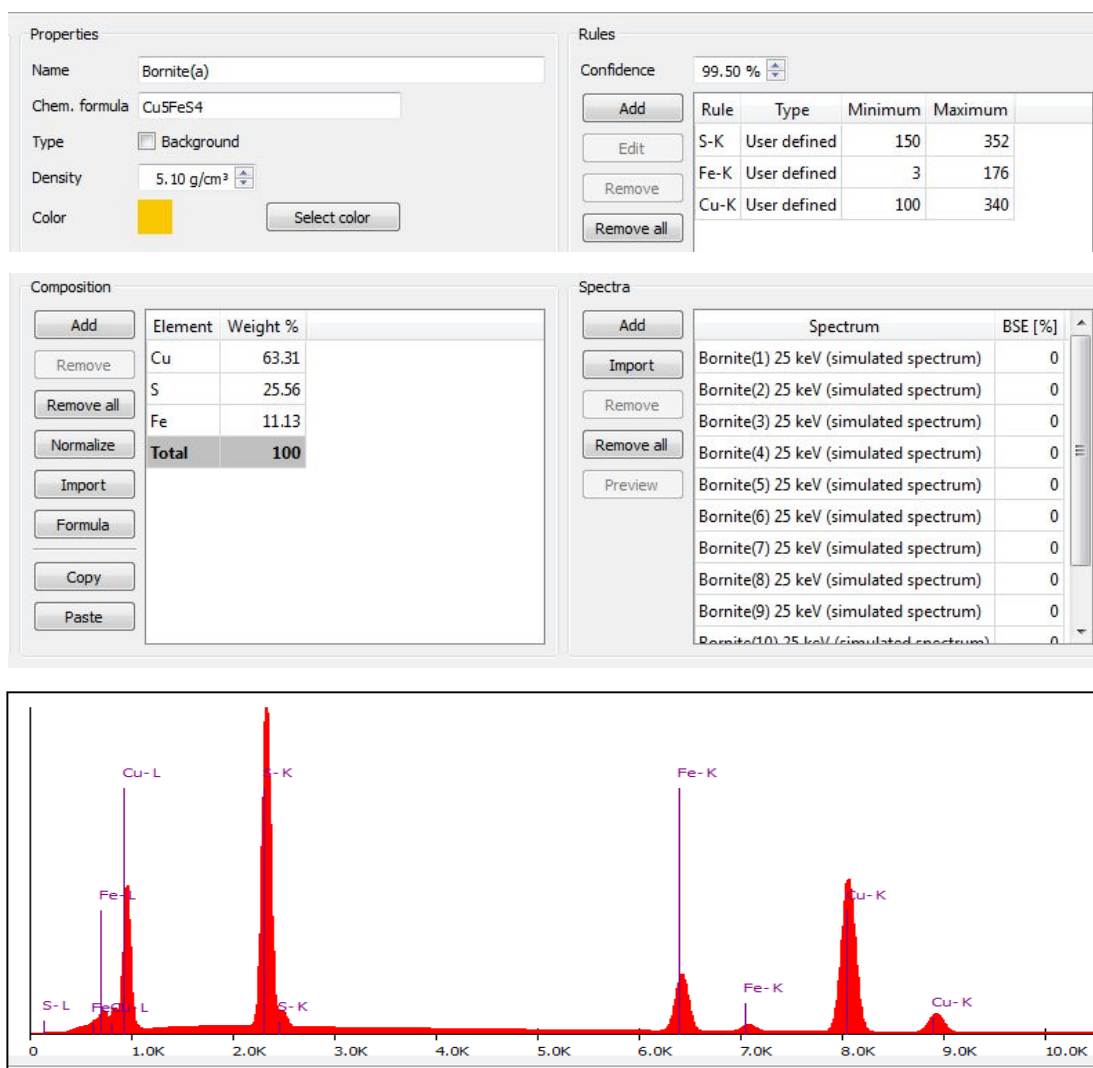



Figura 143: Regras de Classificação, Espectrograma da Bornita

3.5. Cinábrio

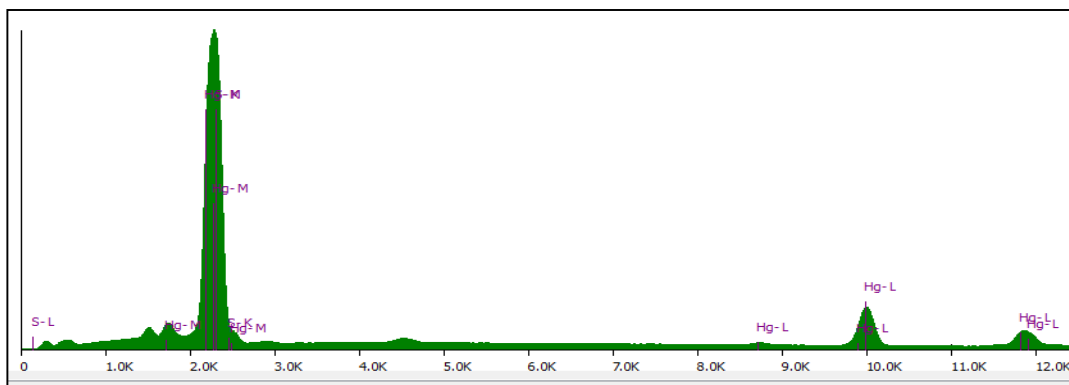



Figura 144 : Regras de Classificação, Espectrograma do Cinábrio

3.6. Calcocita

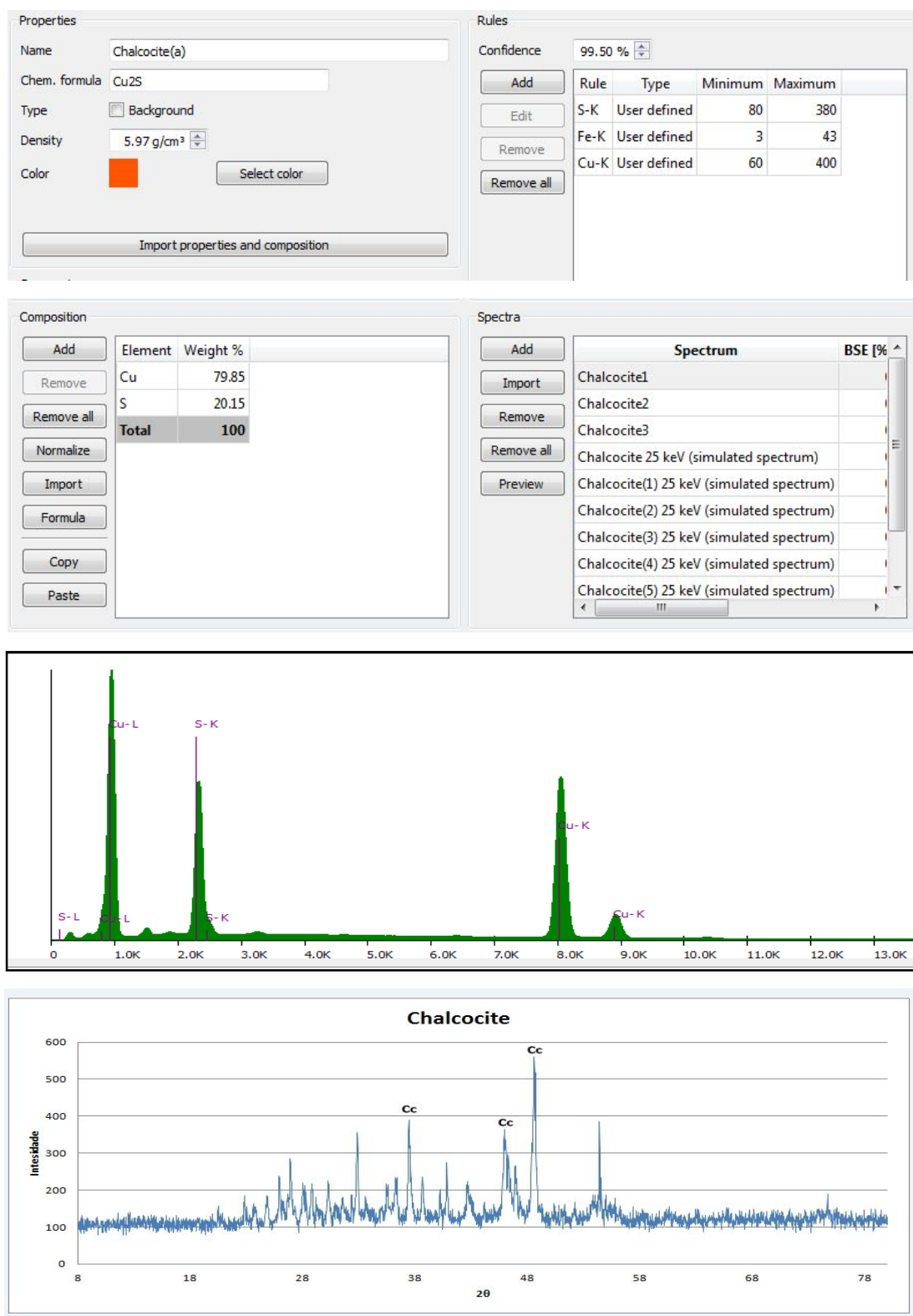



Figura 145: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Calcocita

3.7. Calcopirita

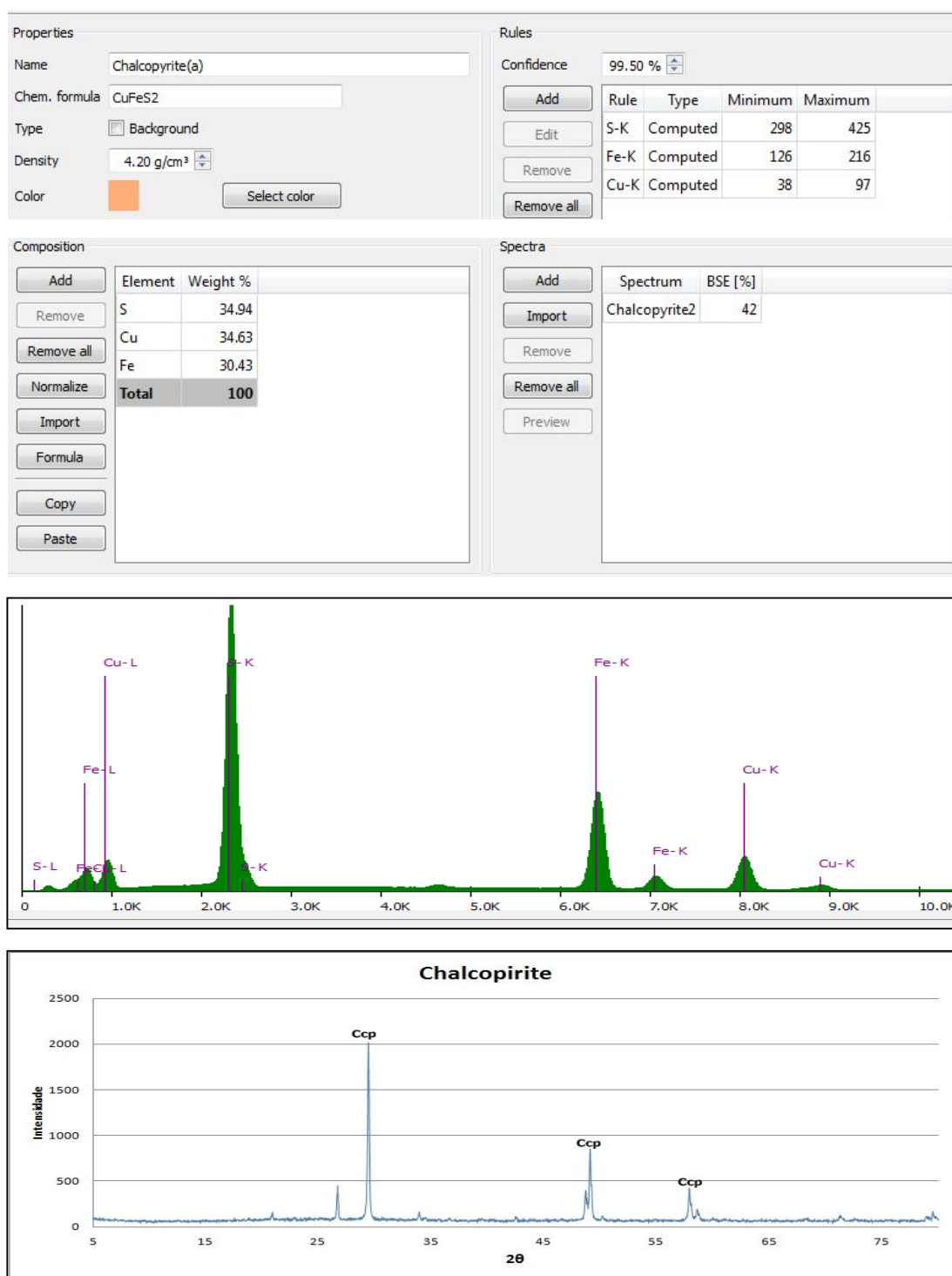



Figura 146: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Calcopirita

3.8. Covelita

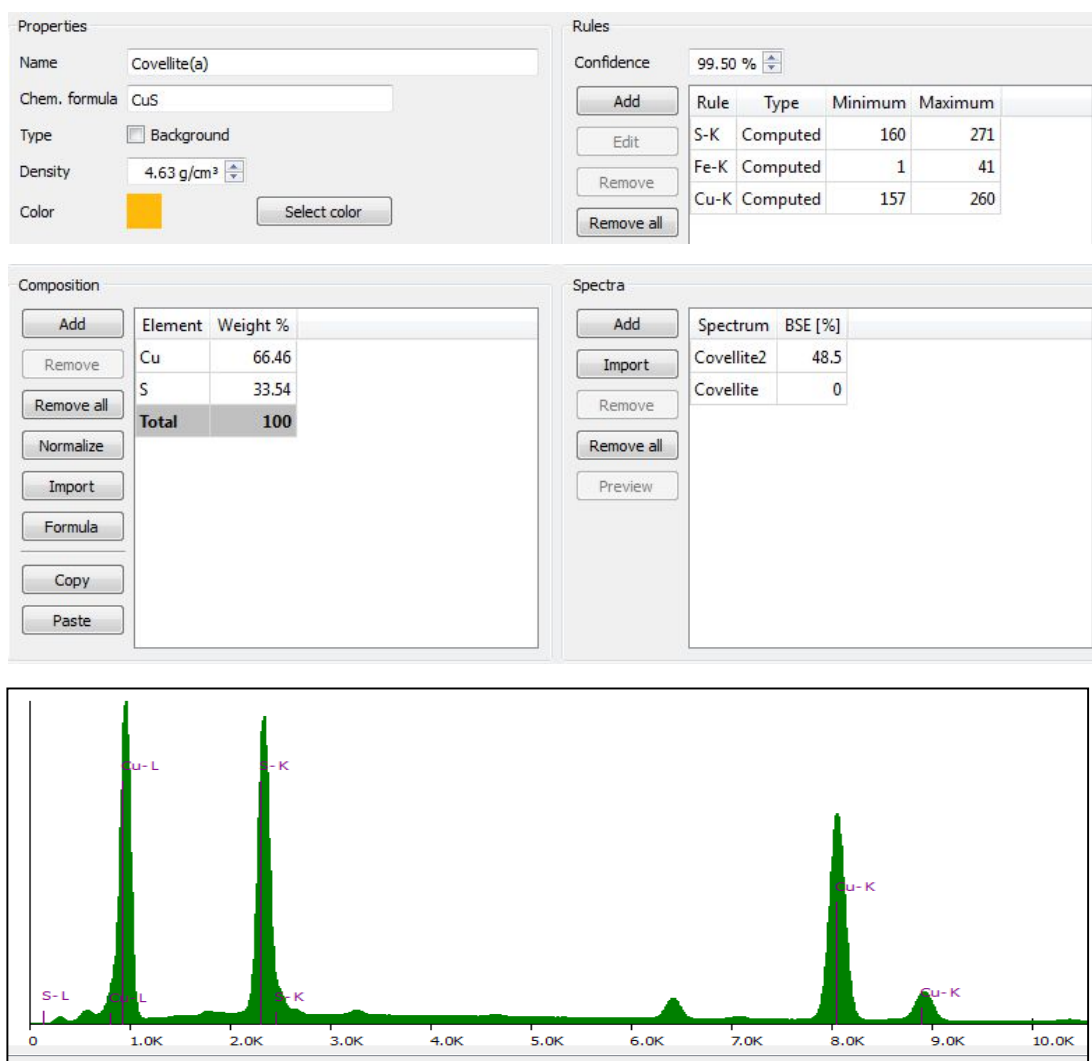



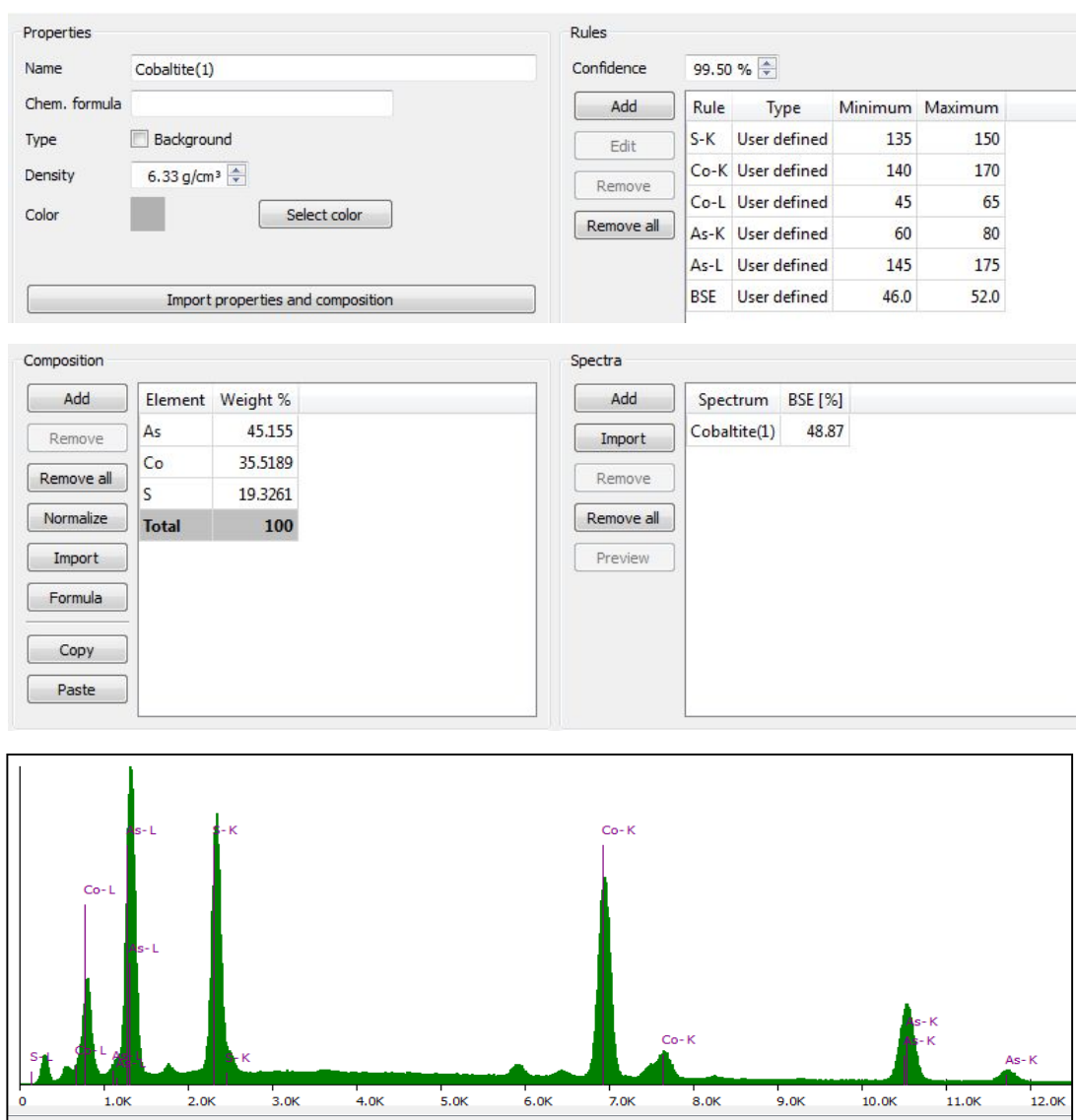
Figura 147: Regras de Classificação, Espectrograma da Covelita

3.9. Cobaltita

Figura 148: Regras de Classificação, Espectrograma da Cobaltita

3.10. Cobaltpentlandita

Figura 149: Regras de Classificação, Espectrograma da Cobaltpentlandita

3.11. Cuprocalininite

Figura 150: Regras de Classificação, Espectrograma da Cuprocalininite

3.12. Danaita

Figura 151: Regras de Classificação, Espectrograma da Danaita

3.13. Galena

Figura 152: Regras de Classificação, Espectrograma da Galena

3.14. Molibdenita

Figura 153: Regras de Classificação, Espectrograma da Molibdenita

3.15. Millerita

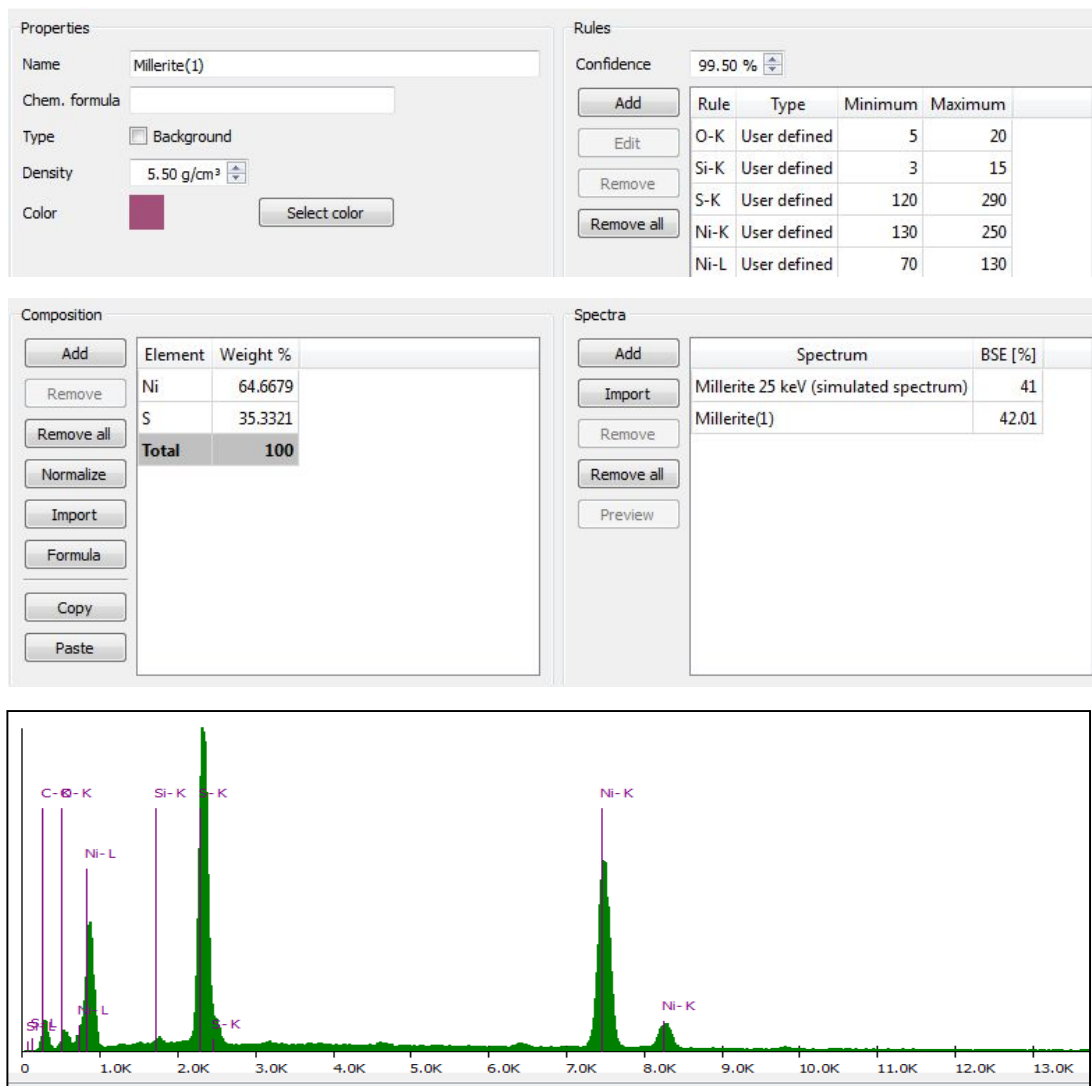



Figura 154: Regras de Classificação, Espectrograma da Millerita

3.16. Pentlandita

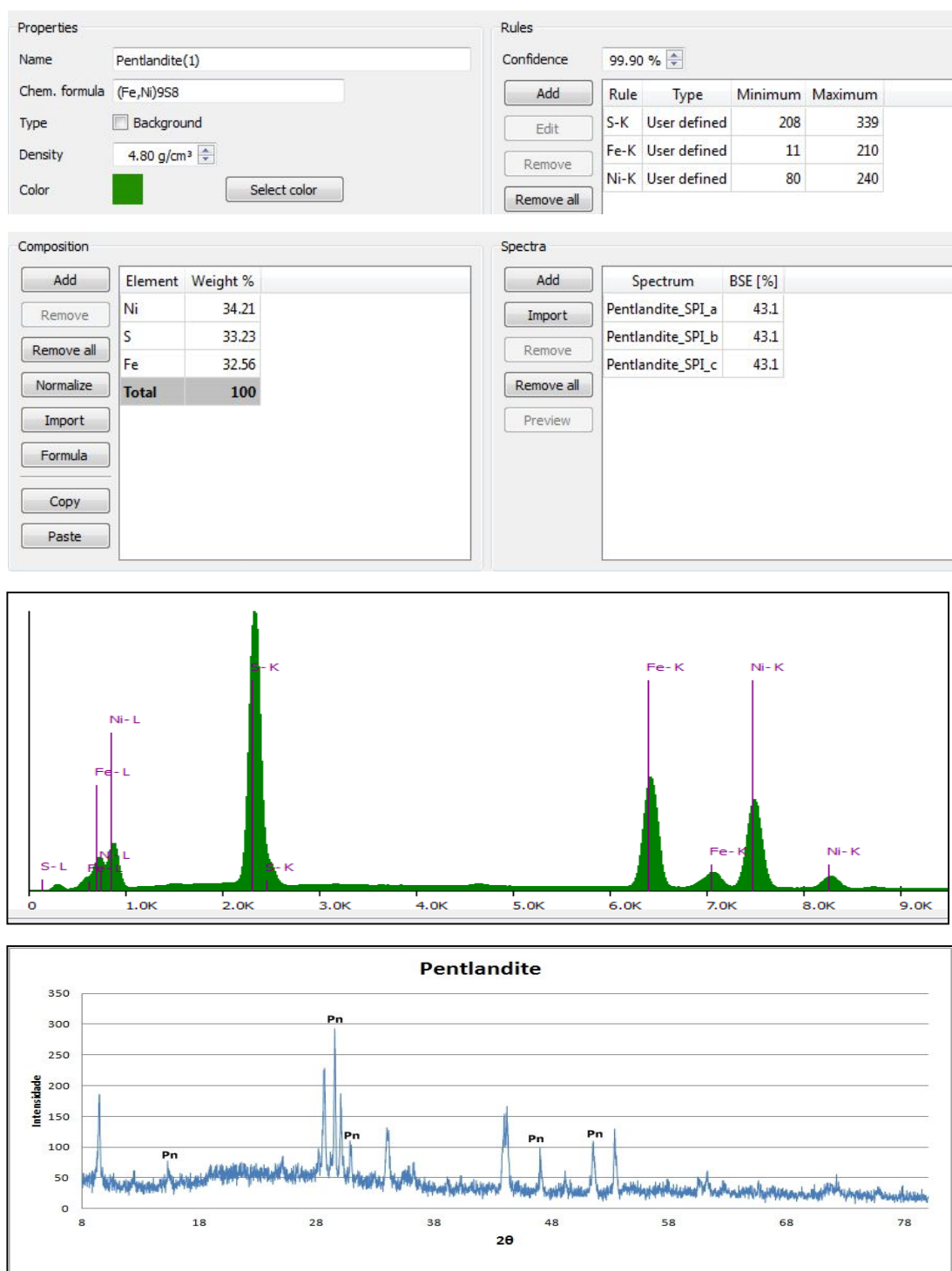



Figura 155: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Pentlandita

3.17. Pirite

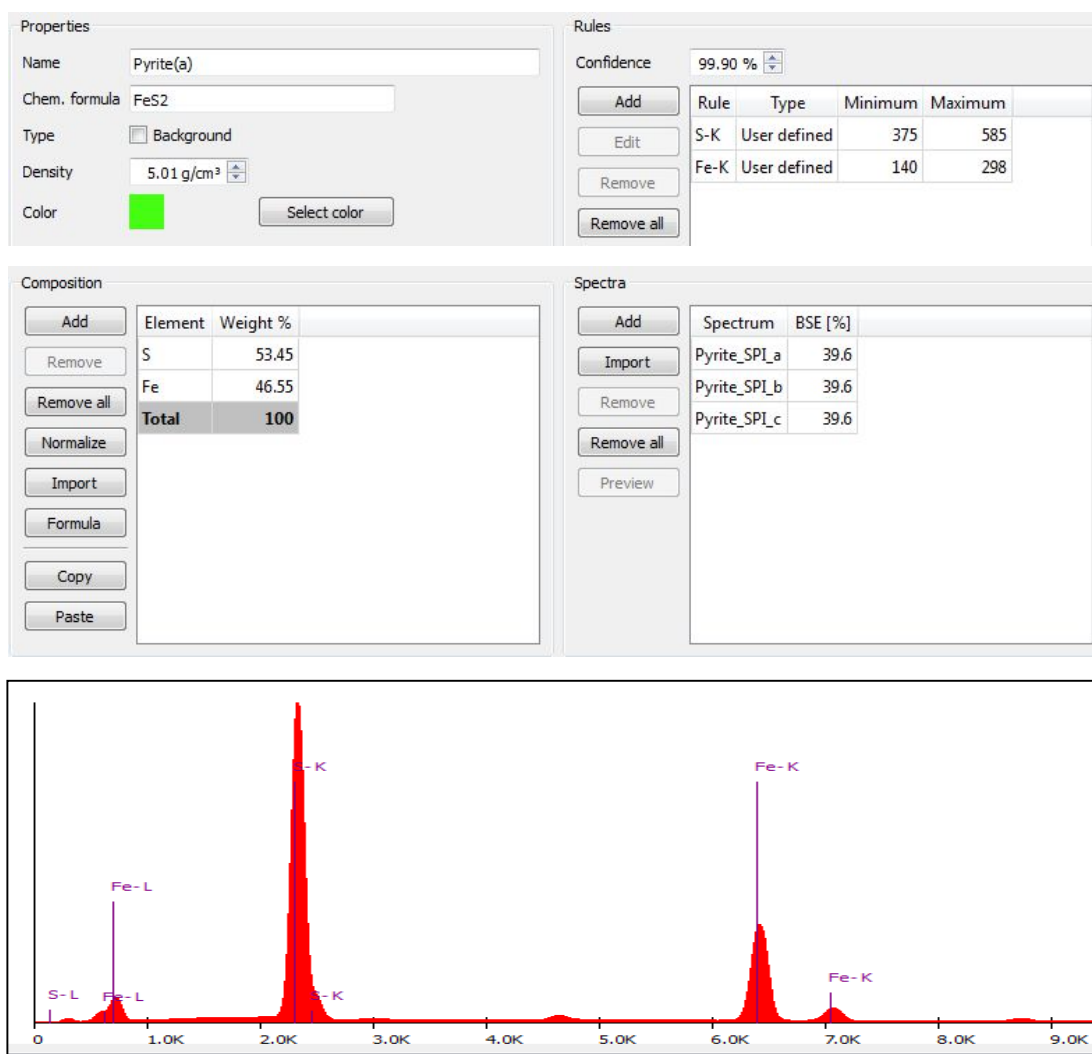



Figura 156: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirita

3.18. Pirrotita

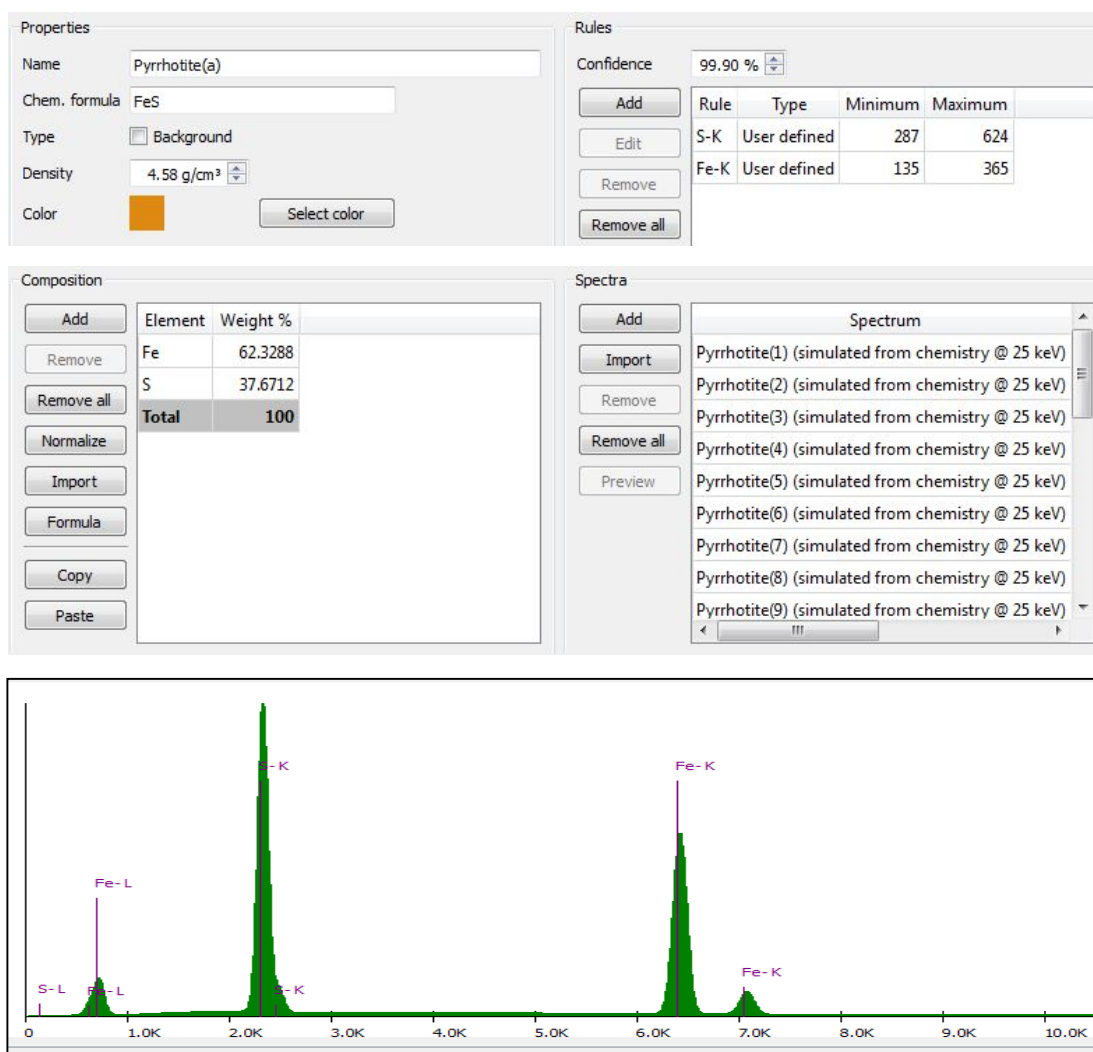



Figura 157: Regras de Classificação, Espectrograma da Pirrotita

3.19. Oregonita

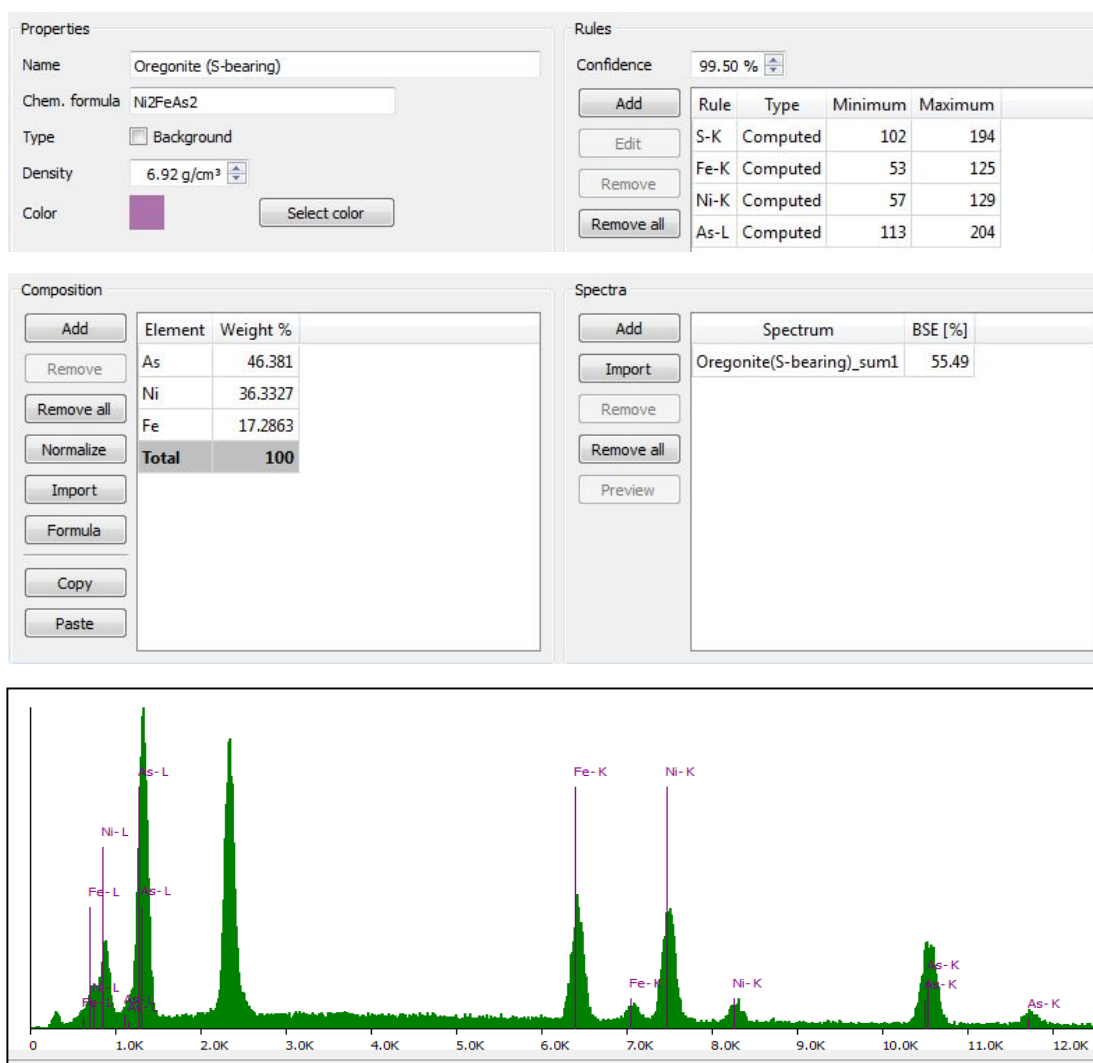



Figura 158: Regras de Classificação, Espectrograma da Oregonita

3.20. Rammelsbergita

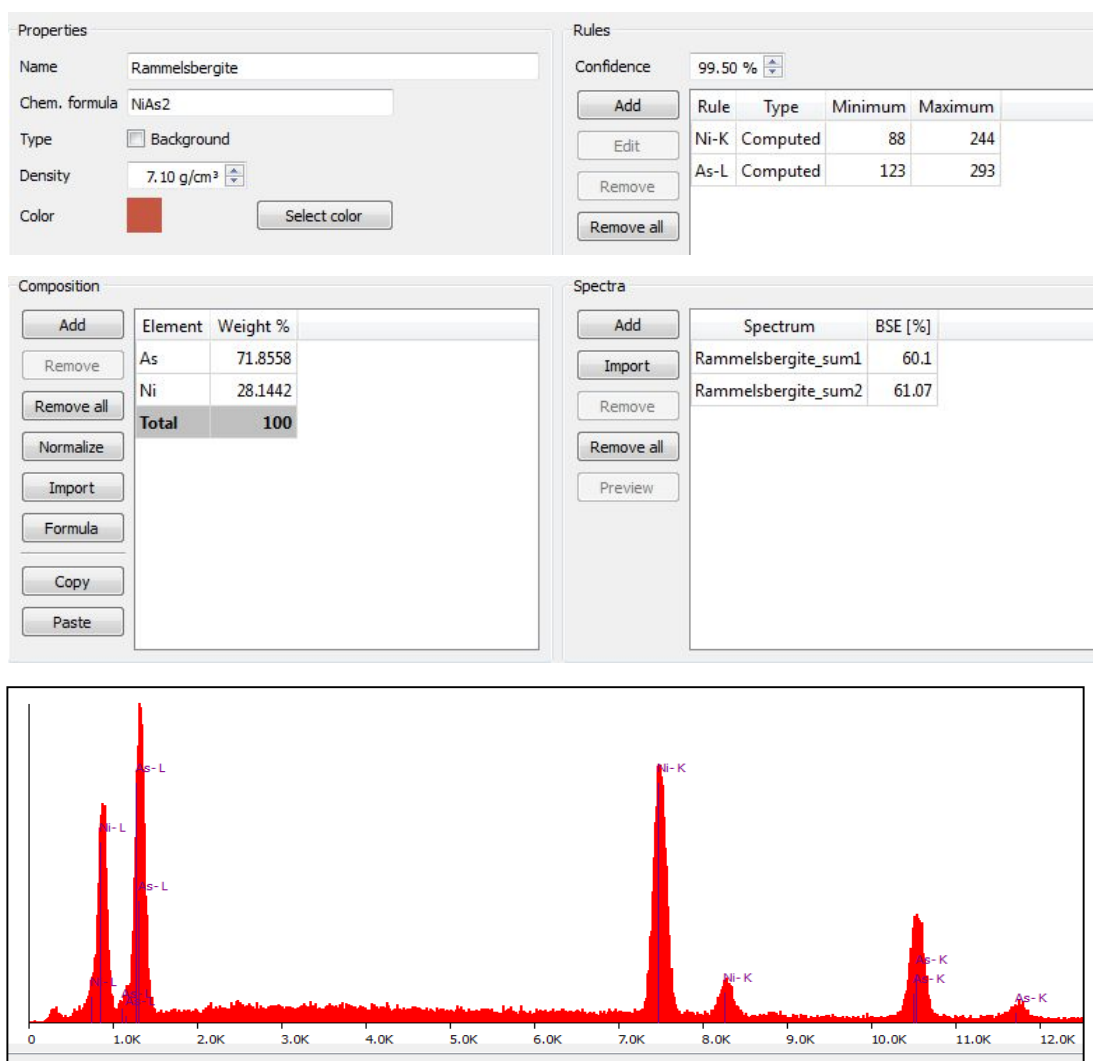



Figura 159: Regras de Classificação, Espectrograma da Rammelbergita

3.21. Realgar

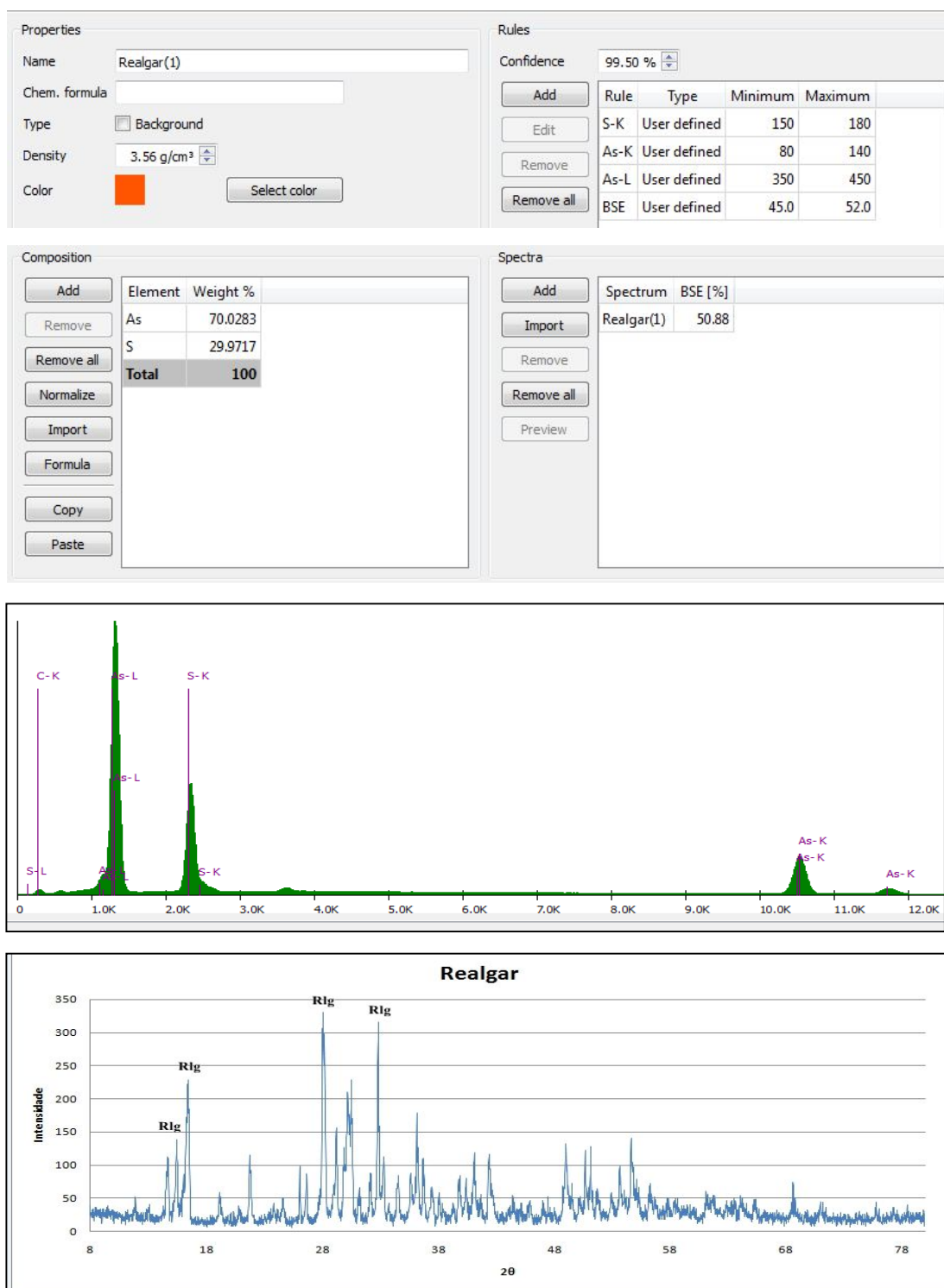



Figura 160: Regras de Classificação, Espectrograma do Realgar

3.22. Skutterudita

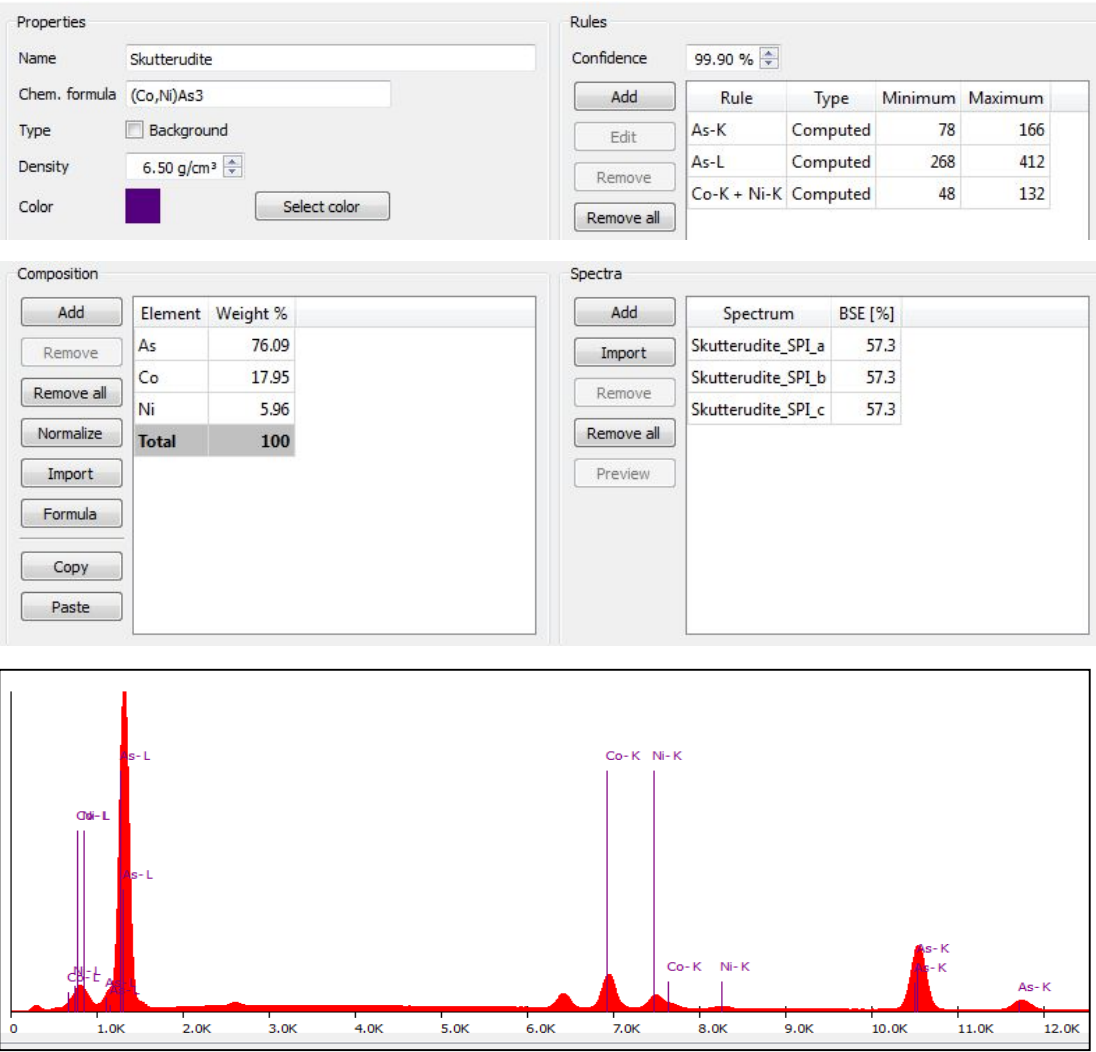



Figura 161: Regras de Classificação, Espectrograma da Skutterudita

3.23. Sobolevskita

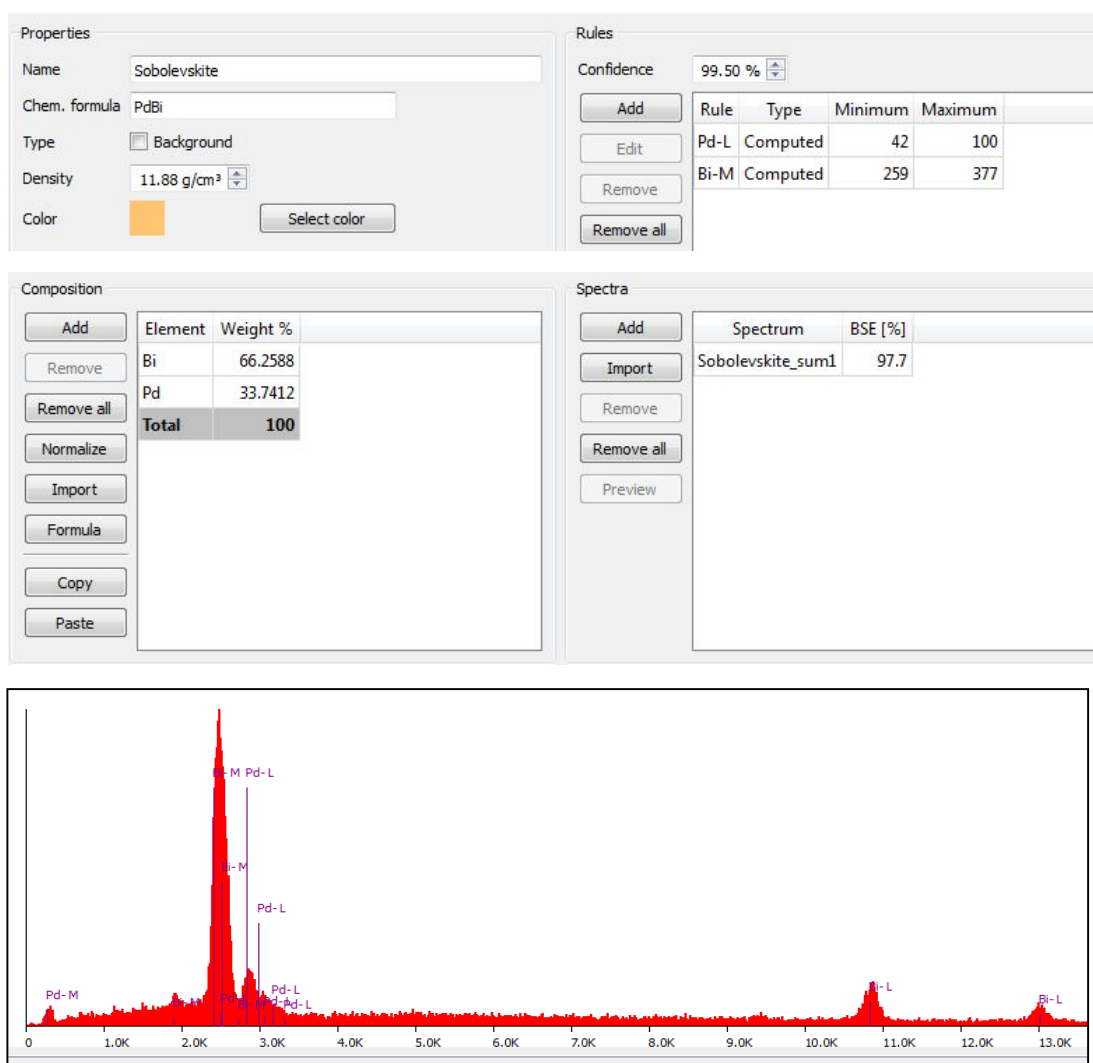



Figura 162: Regras de Classificação, Espectrograma da Sobolevskita

3.24. Esperrilita

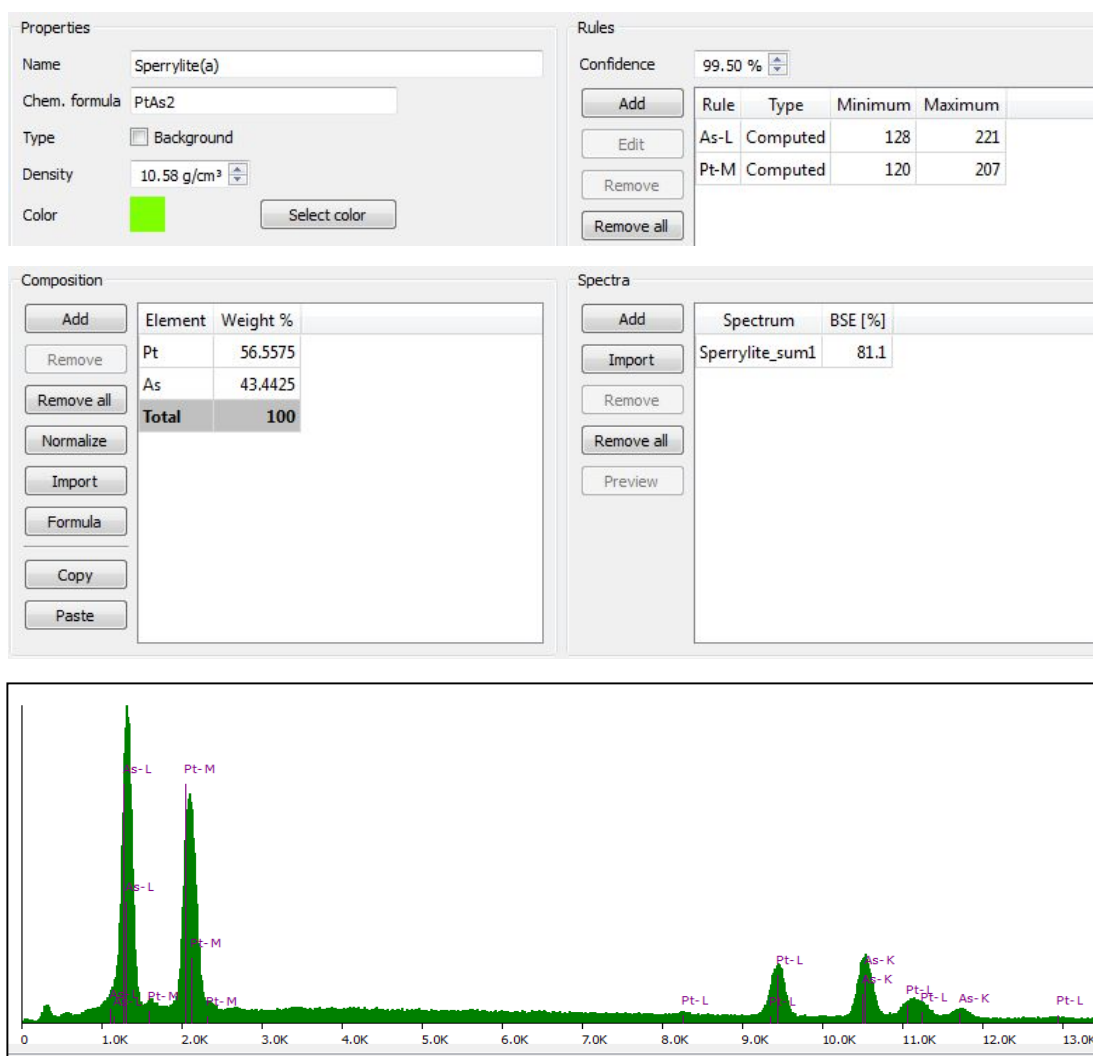



Figura 163: Regras de Classificação, Espectrograma da Esperrilita

3.25. Esfalerita

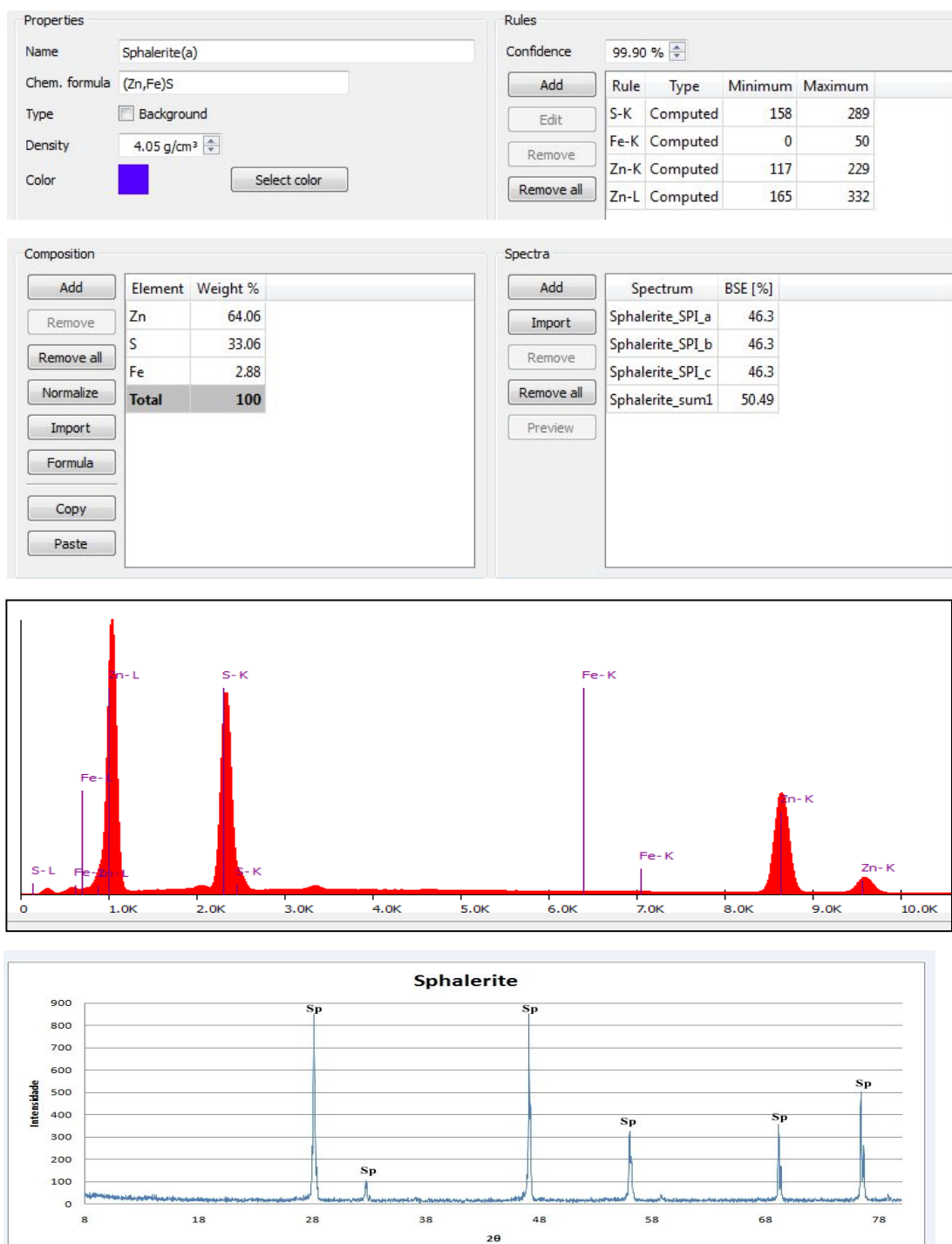



Figura 164: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Esfarelita

3.26. Estibinita

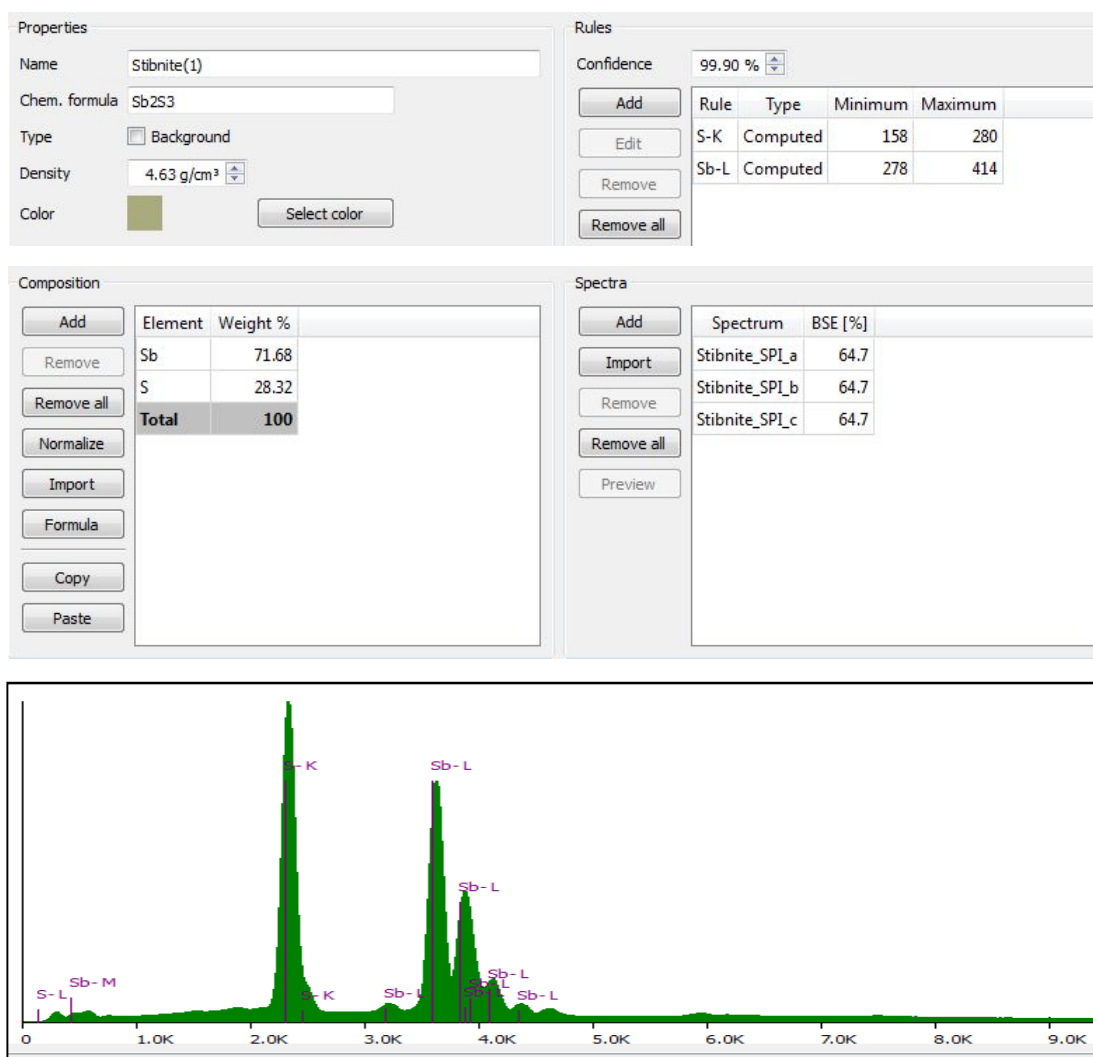



Figura 165: Regras de Classificação, Espectrograma da Estibinita

3.27. Wurtzita

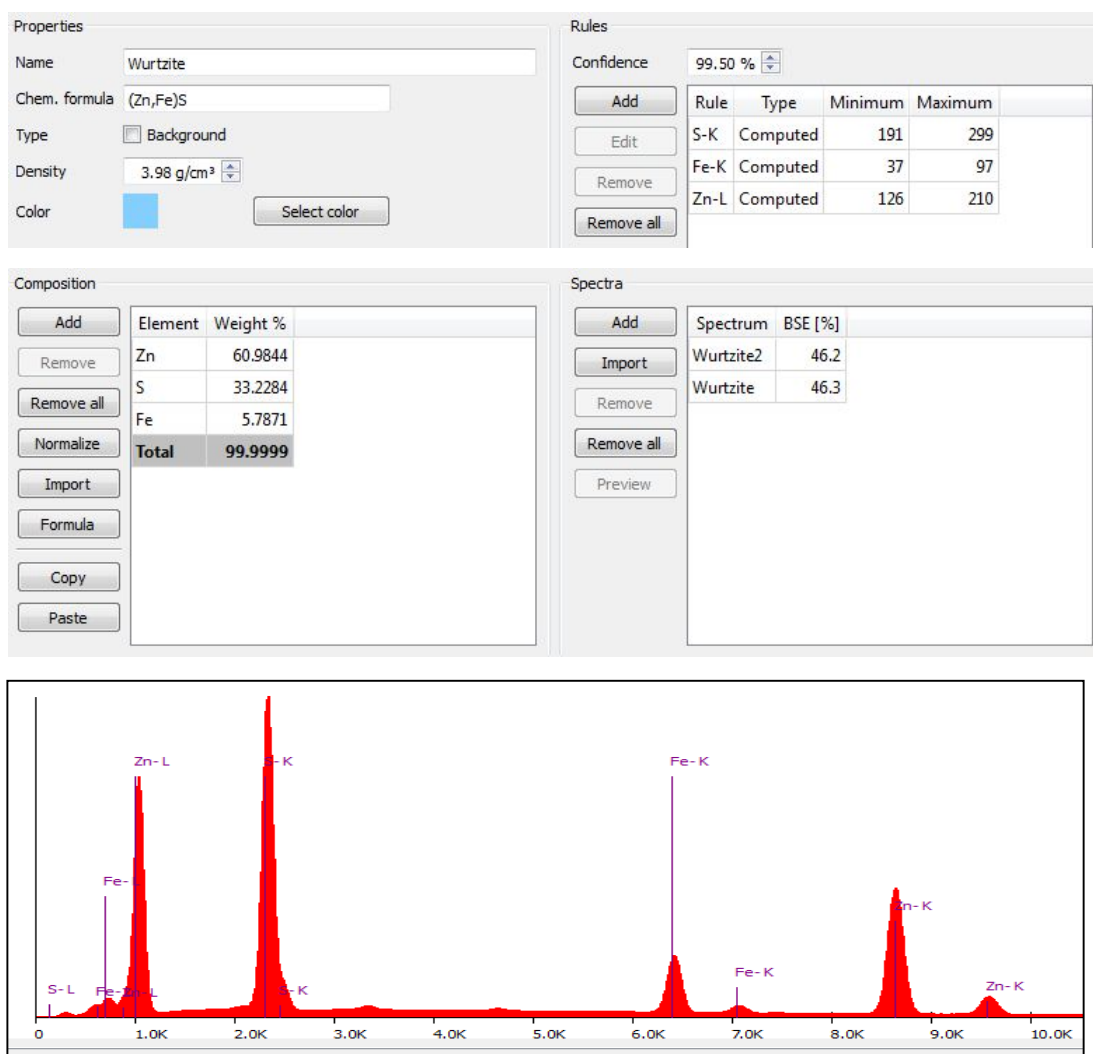



Figura 166: Regras de Classificação, Espectrograma da Wurtzita

4. CARBONATOS

4.1. Ankerita

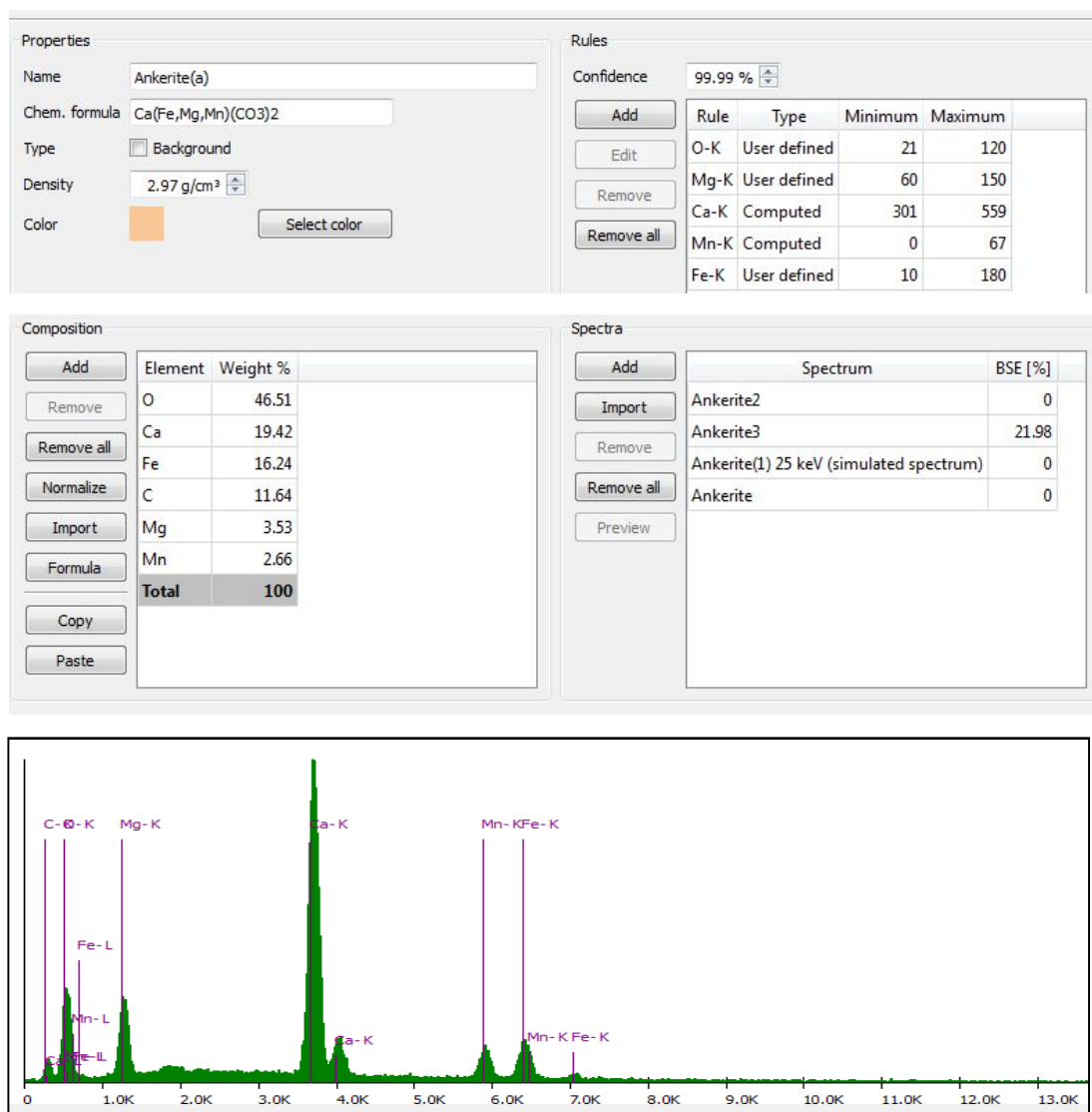



Figura 167: Regras de Classificação, Espectrograma da Ankerita

4.2. Ankerite+Argila

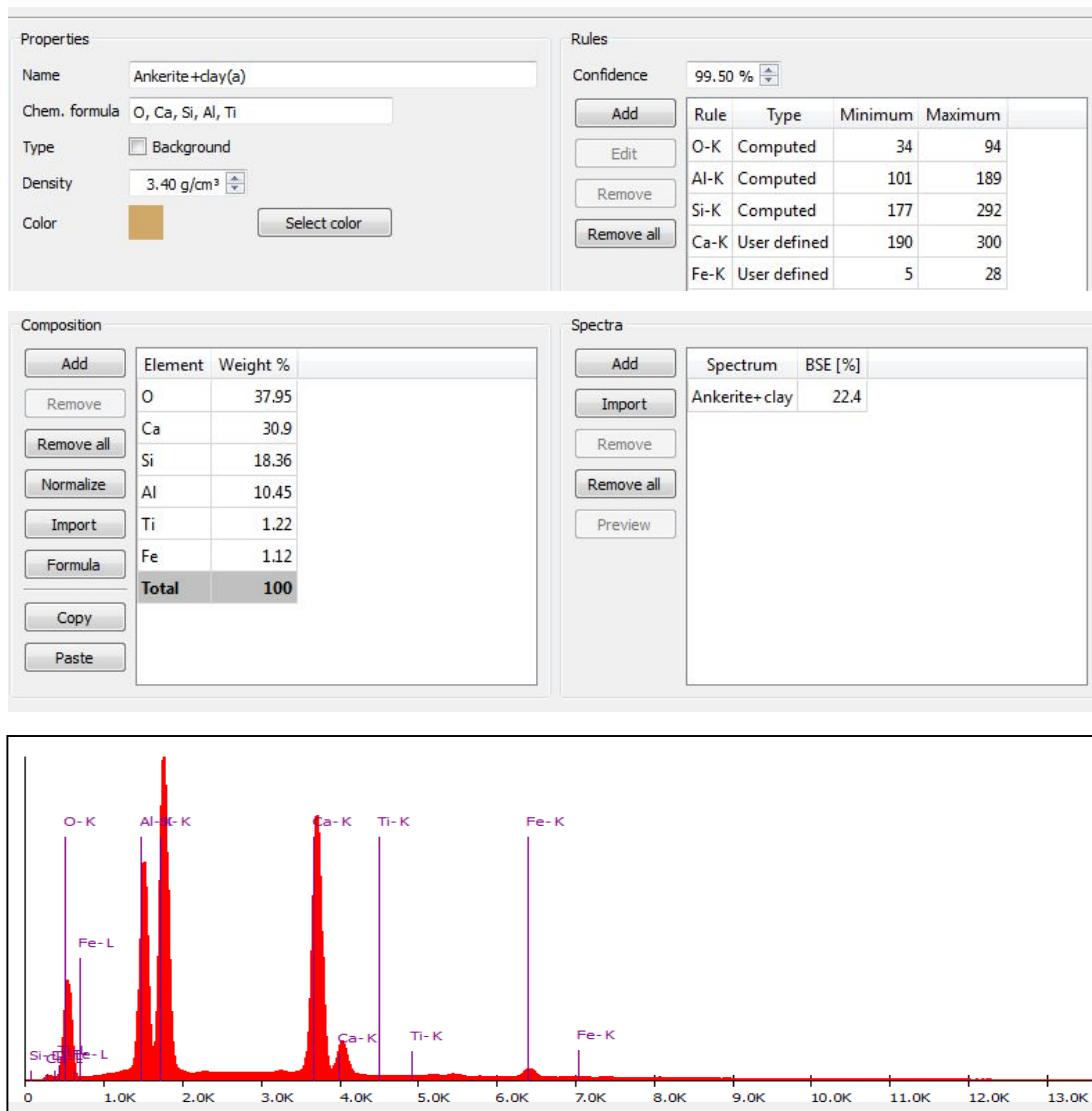



Figura 168: Regras de Classificação, Espectrograma da Ankerita e argila

4.3. Ankerita+ Argila(Fe)

Figura 169: Regras de Classificação, Espectrograma da Ankerita e Argila (Fe)

4.4. Azurita

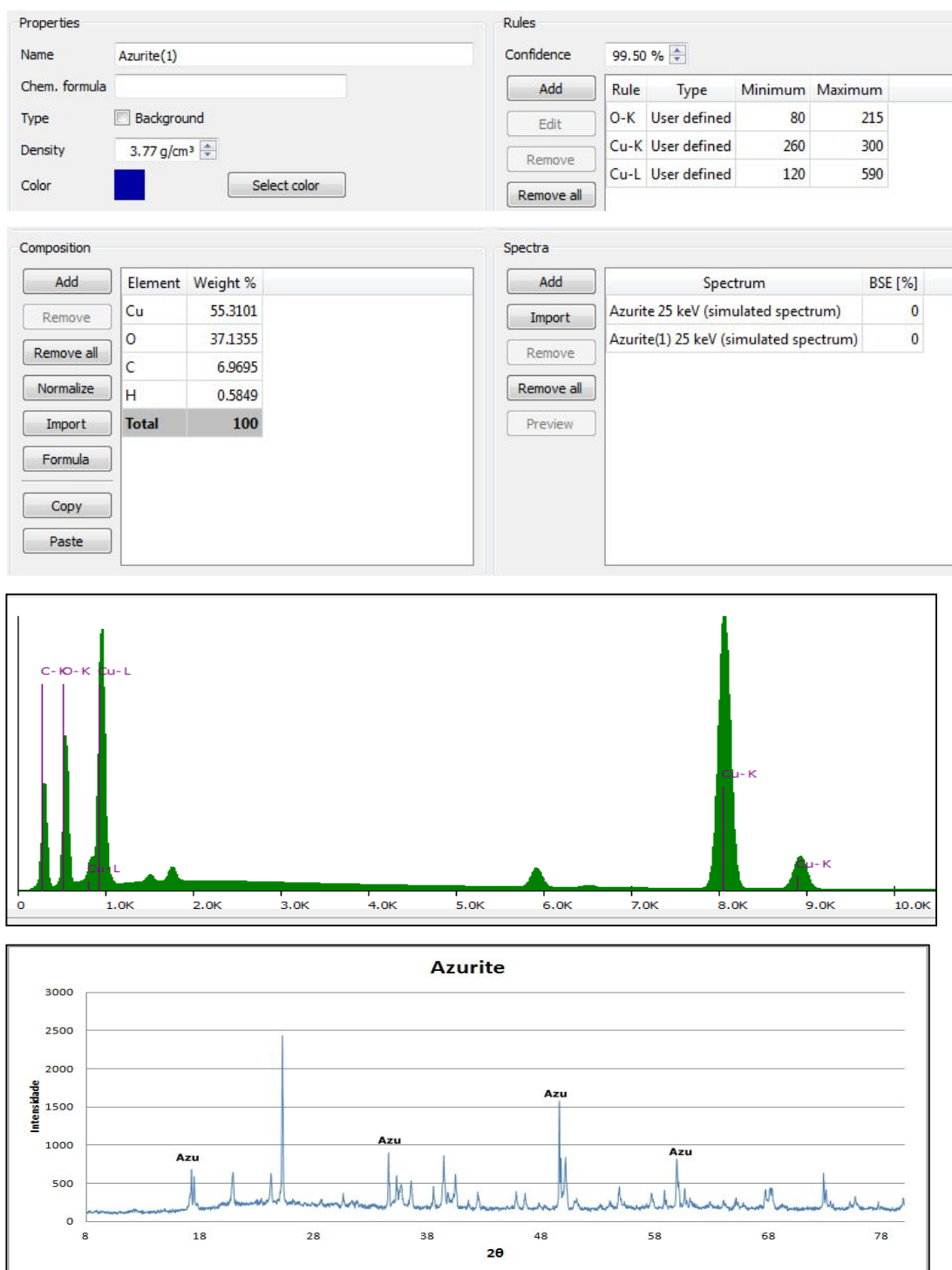



Figura 170: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Azurita

4.5. Bastnasita

Figura 171: Regras de Classificação, Espectrograma da Bastnasita

4.6. Calcita

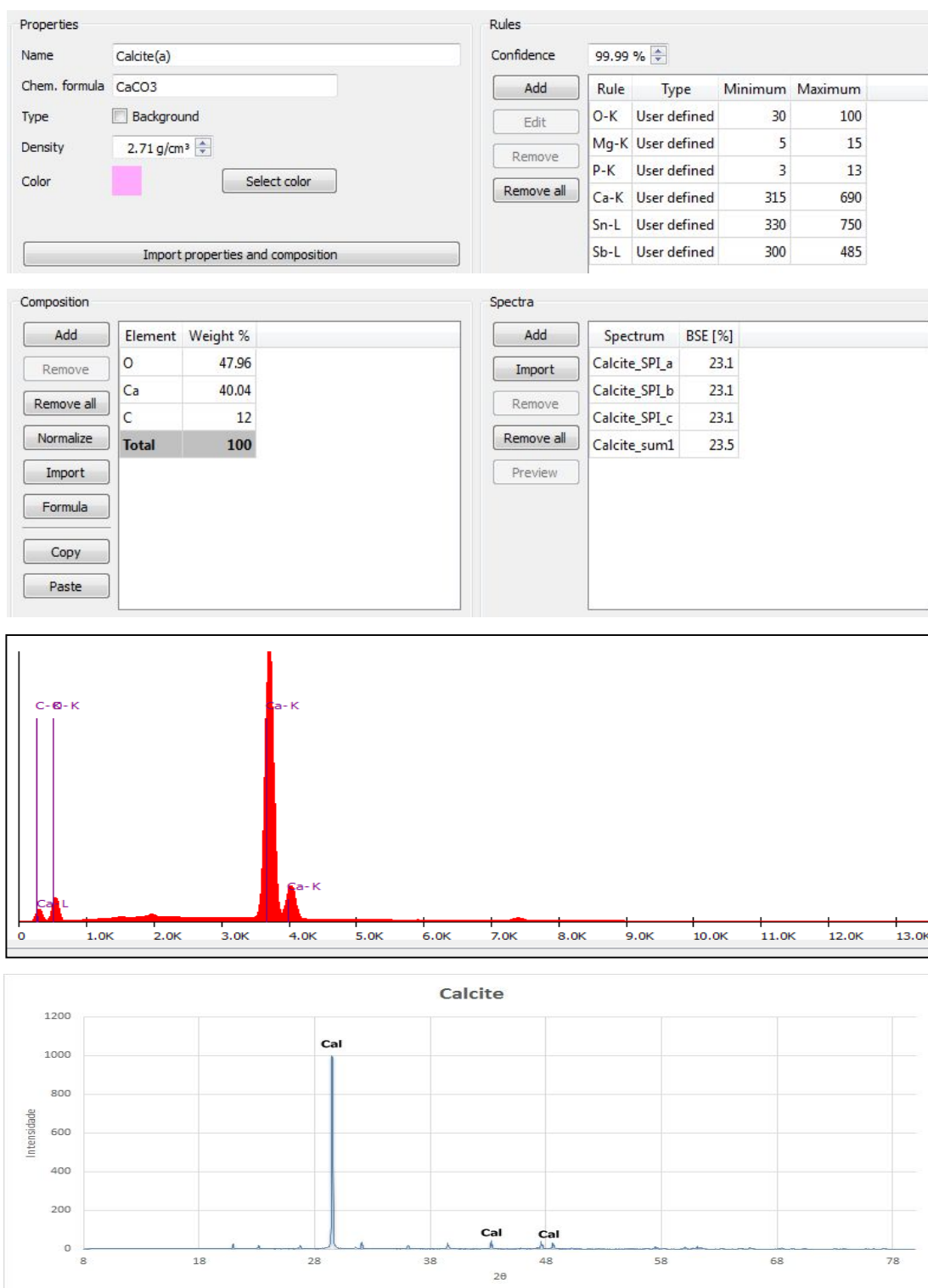



Figura 172: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Calcita

4.7. Calcioburbankita

Figura 173: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita

4.8. Calcioburbankite-Ca

Figura 174: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita-Ca

4.9. Calcioburbankite-Na

Figura 175: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita-Na

4.10. Calcioburbankite-Sr

Figura 176: Regras de Classificação, Espectrograma da Calcioburbankita-Sr

4.11. Cerussita

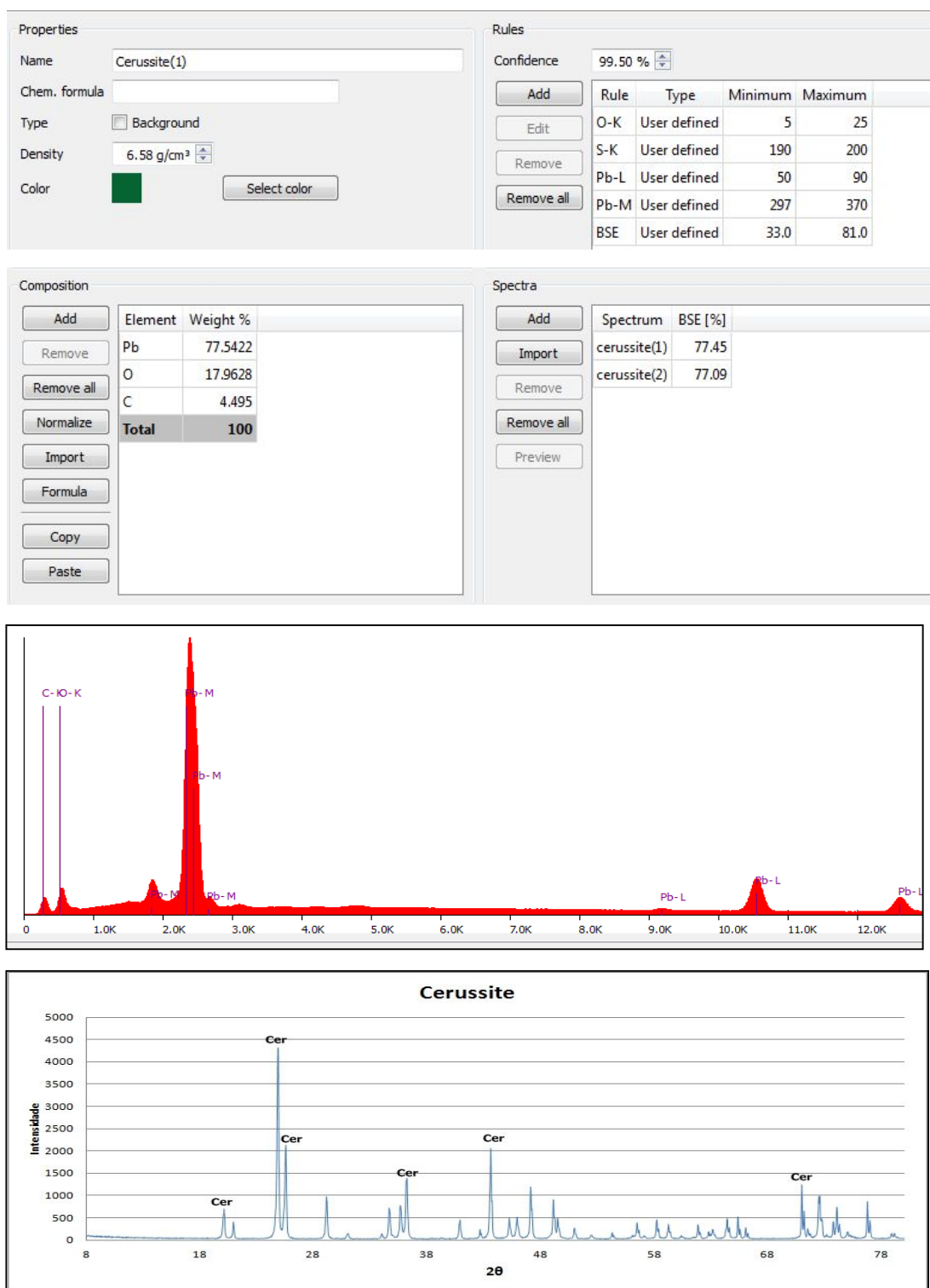



Figura 177: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma Cerussita

4.12. Dawsonita

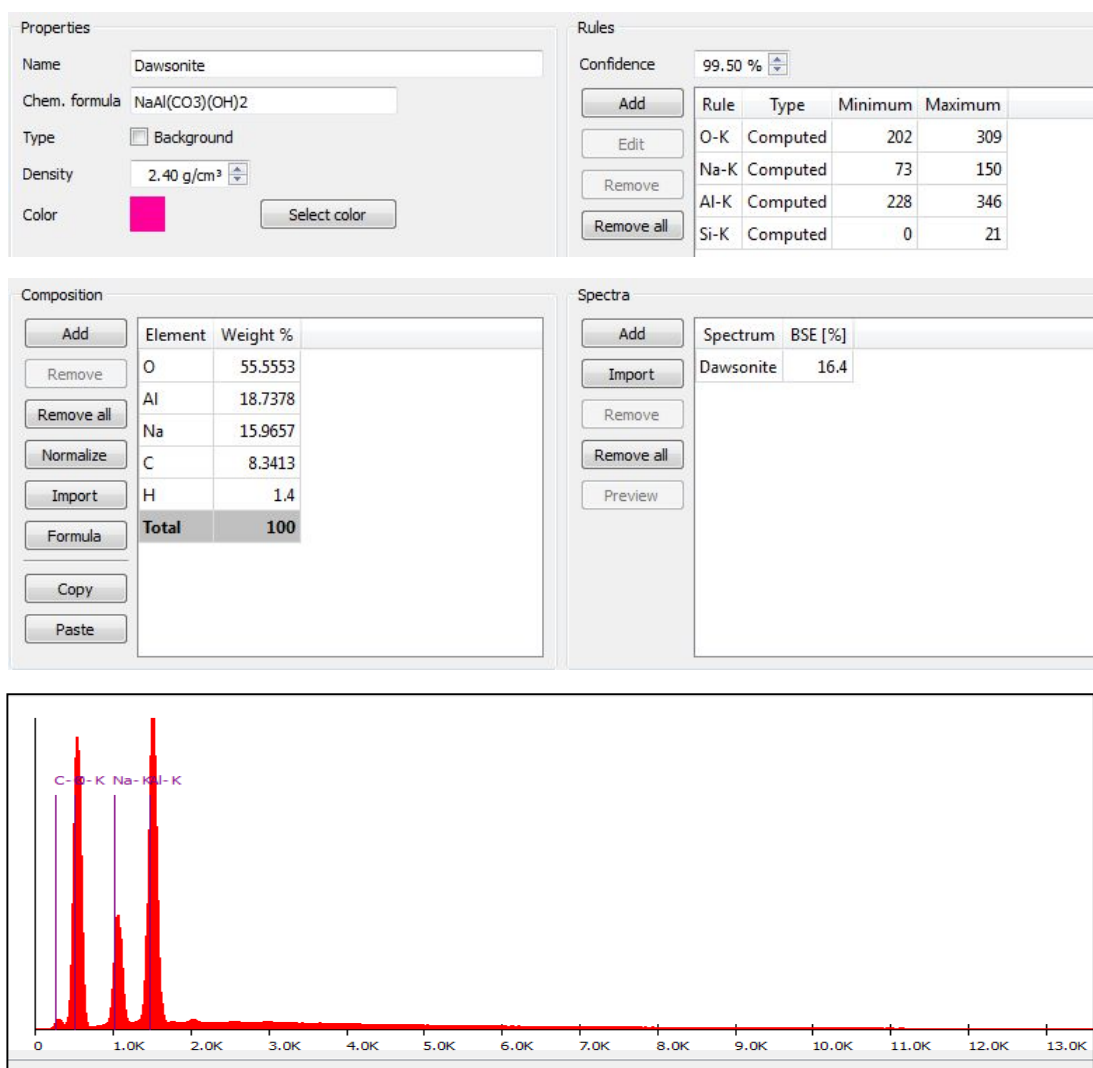



Figura 178: Regras de Classificação, Espectrograma da Dawsonita

4.13. Dolomita

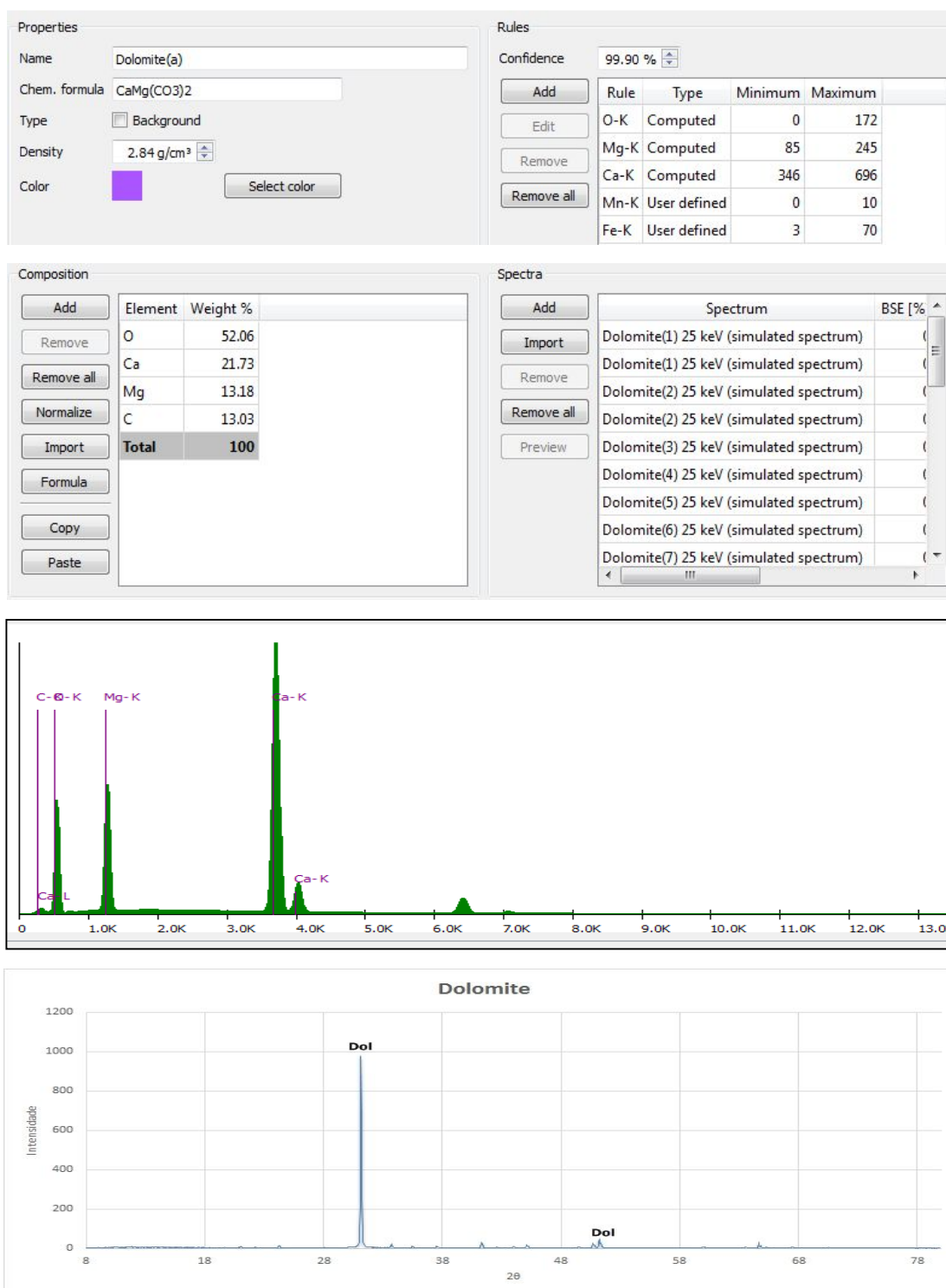



Figura 179: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Dolomita

4.14. Lantanita

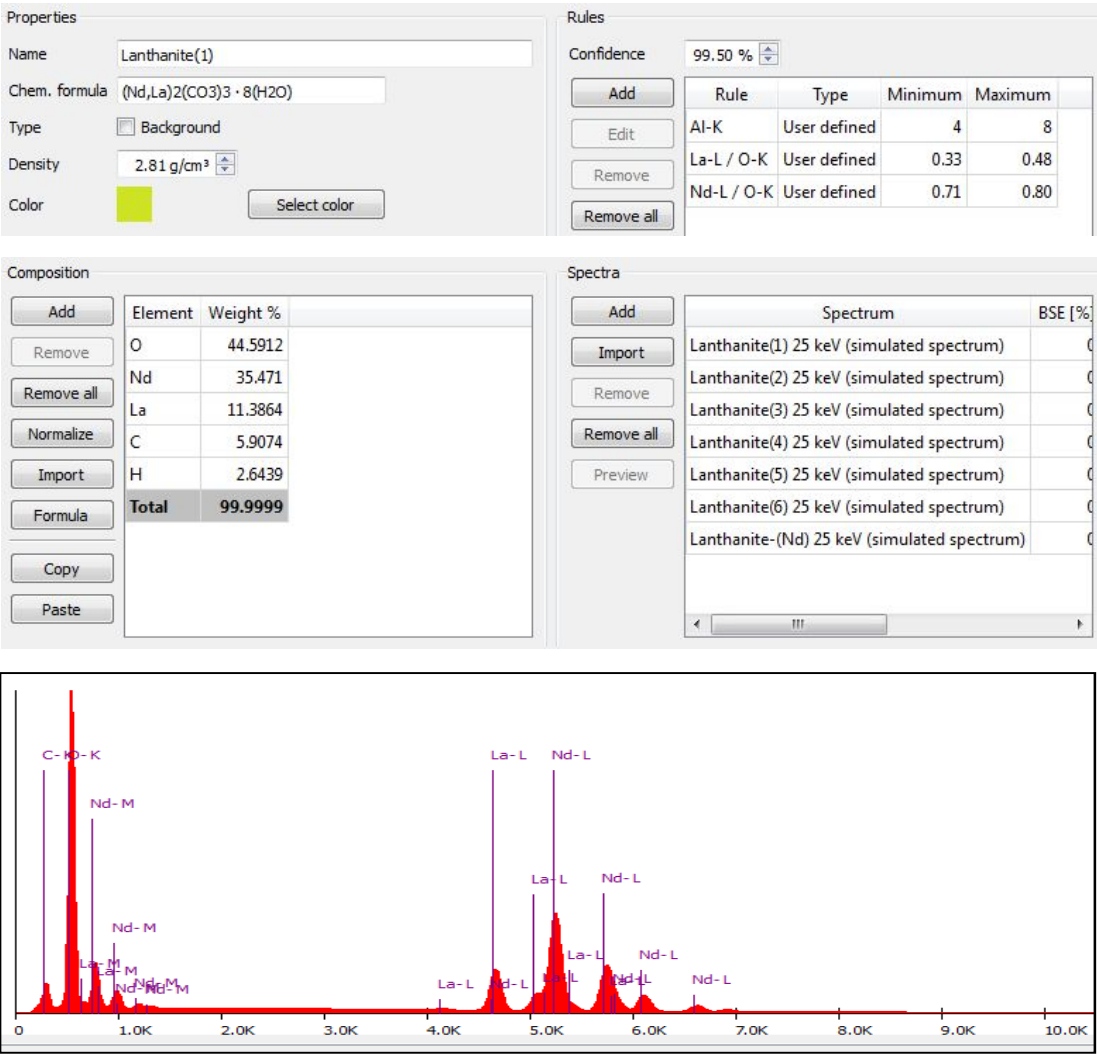



Figura 180: Regras de Classificação, Espectrograma da Lantanita

4.15. Magnesita

Figura 181: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Magnesita

4.16. Malaquite

Figura 182: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Malaquita

4.17. Parasita

Figura 183: Regras de Classificação, Espectrograma da Parisita

4.18. Rodocrosita

Figura 184: Regras de Classificação, Espectrograma da Rodocrosita

4.19. Siderita

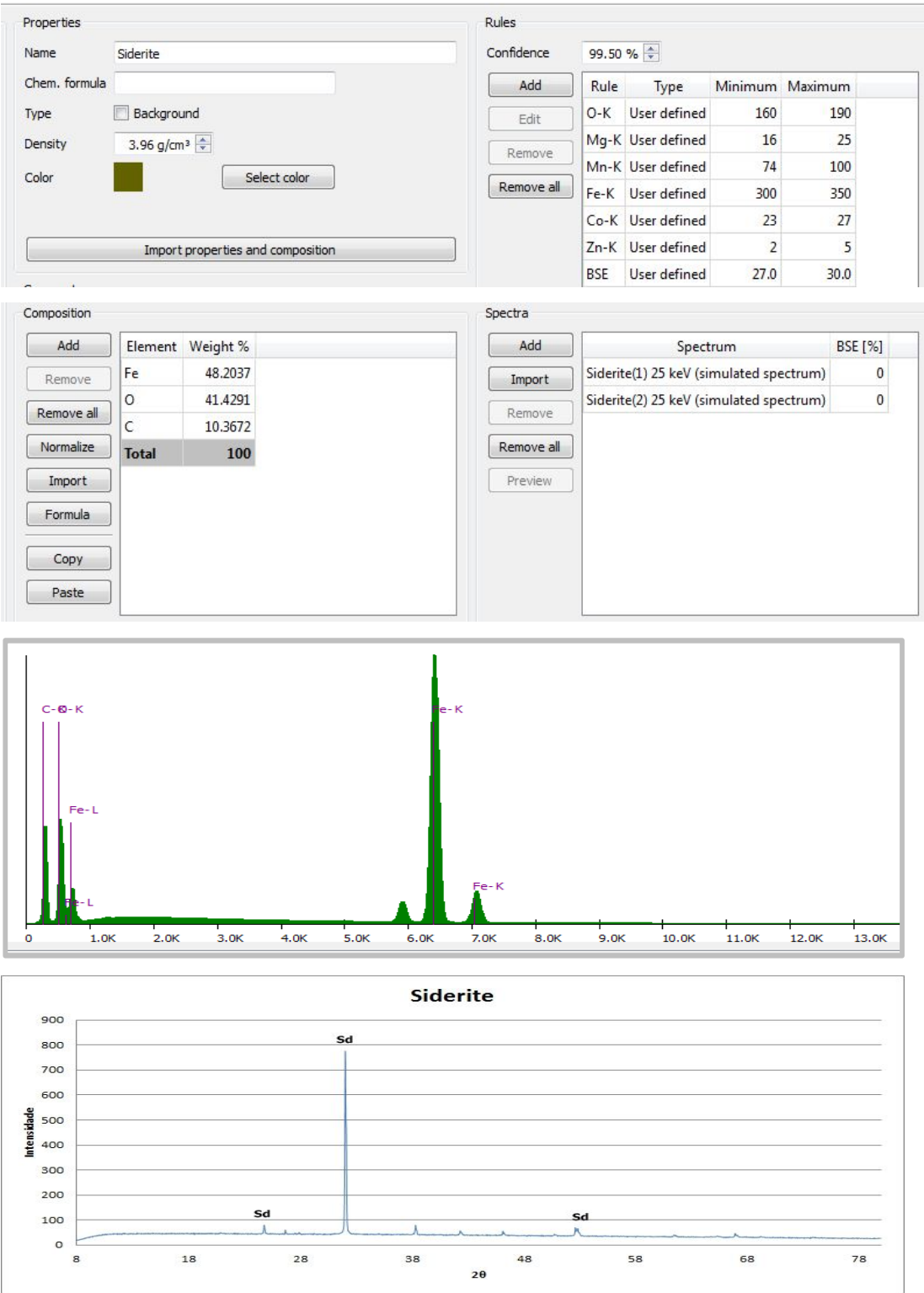



Figura 185: Regras de Classificação, Espectrograma da Siderita

4.20. Estrontianita

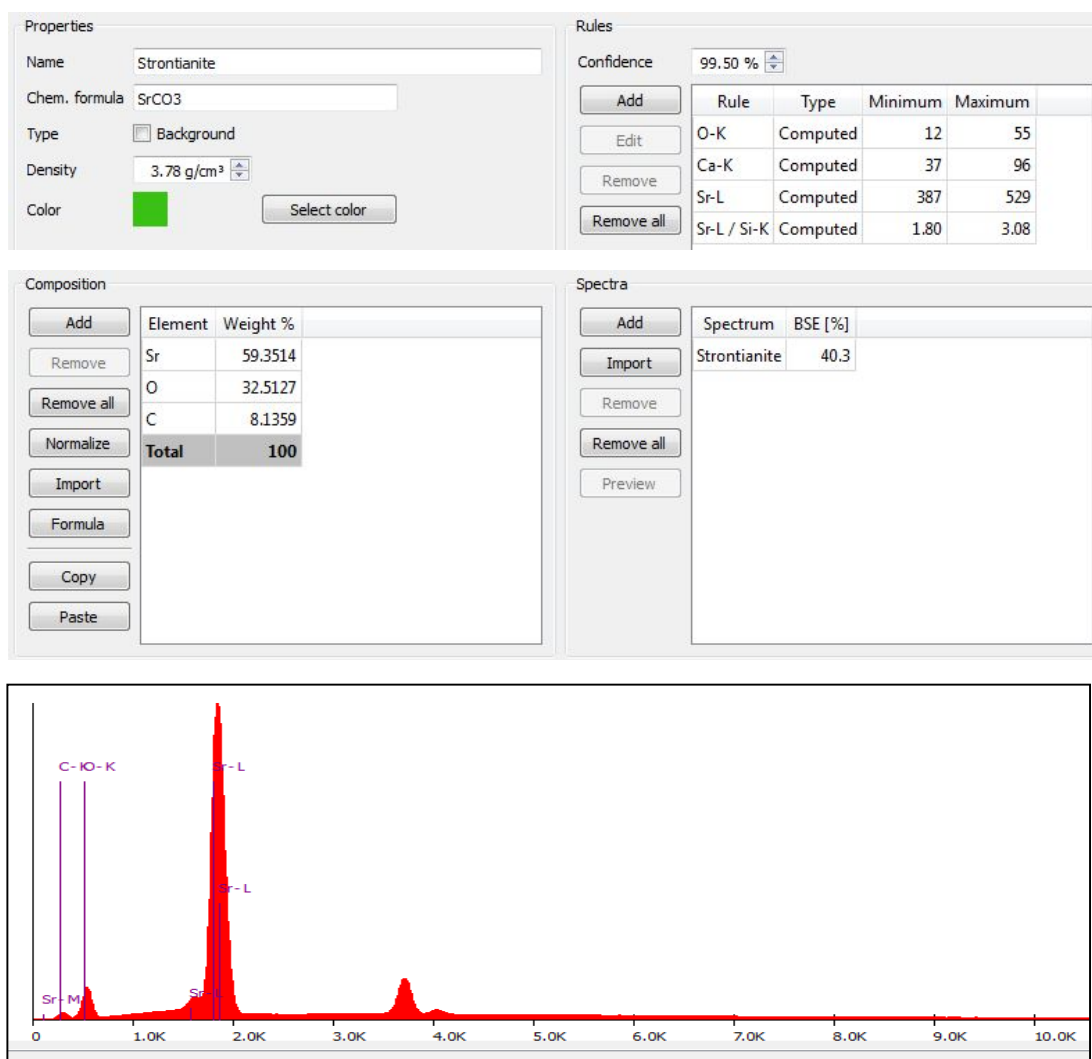



Figura 186: Regras de Classificação, Espectrograma da Estrontianita

4.21. Synchysita

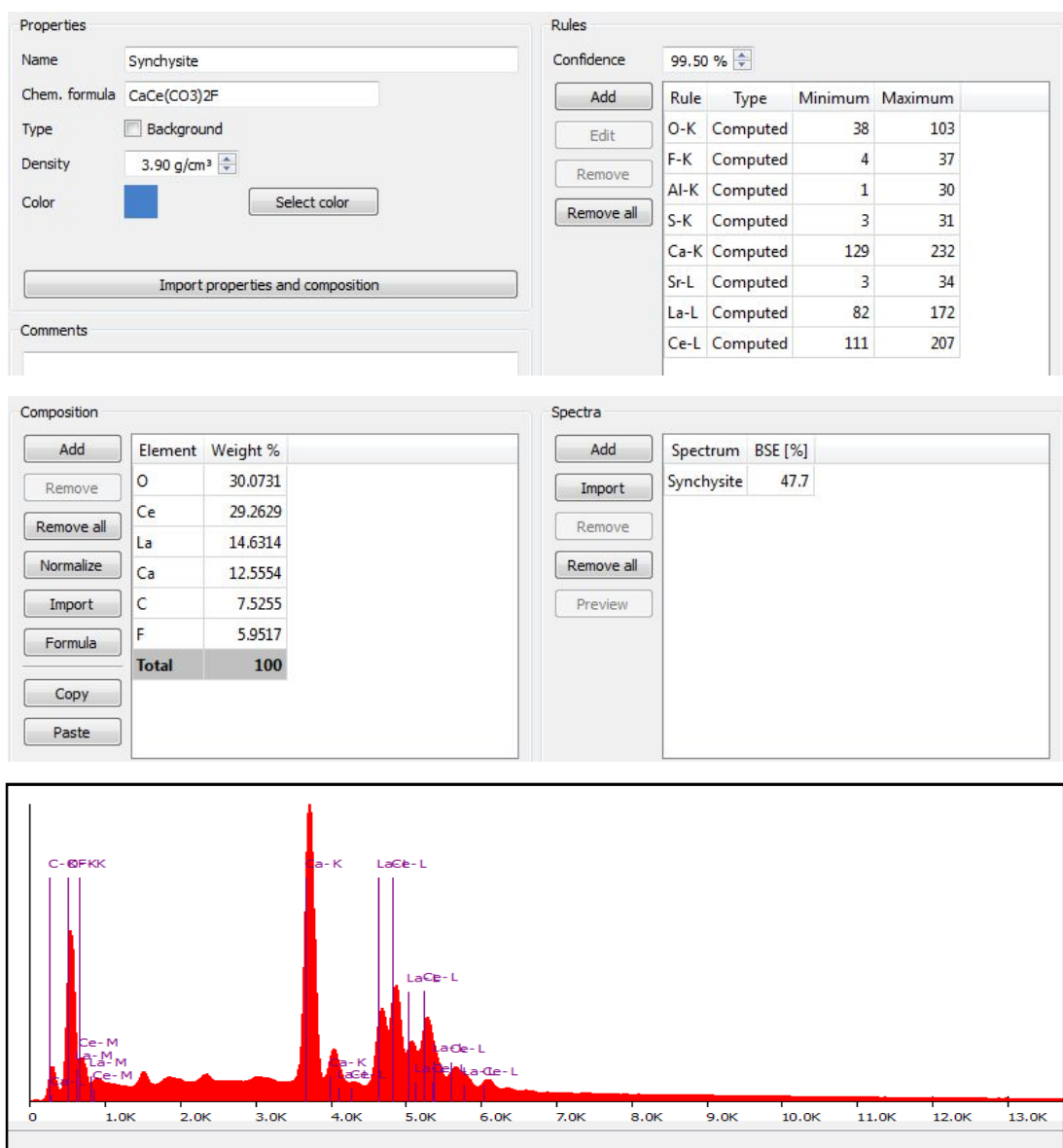



Figura 187: Regras de Classificação, Espectrograma da Synchysita

5. FOSFATOS

5.1. Adamita

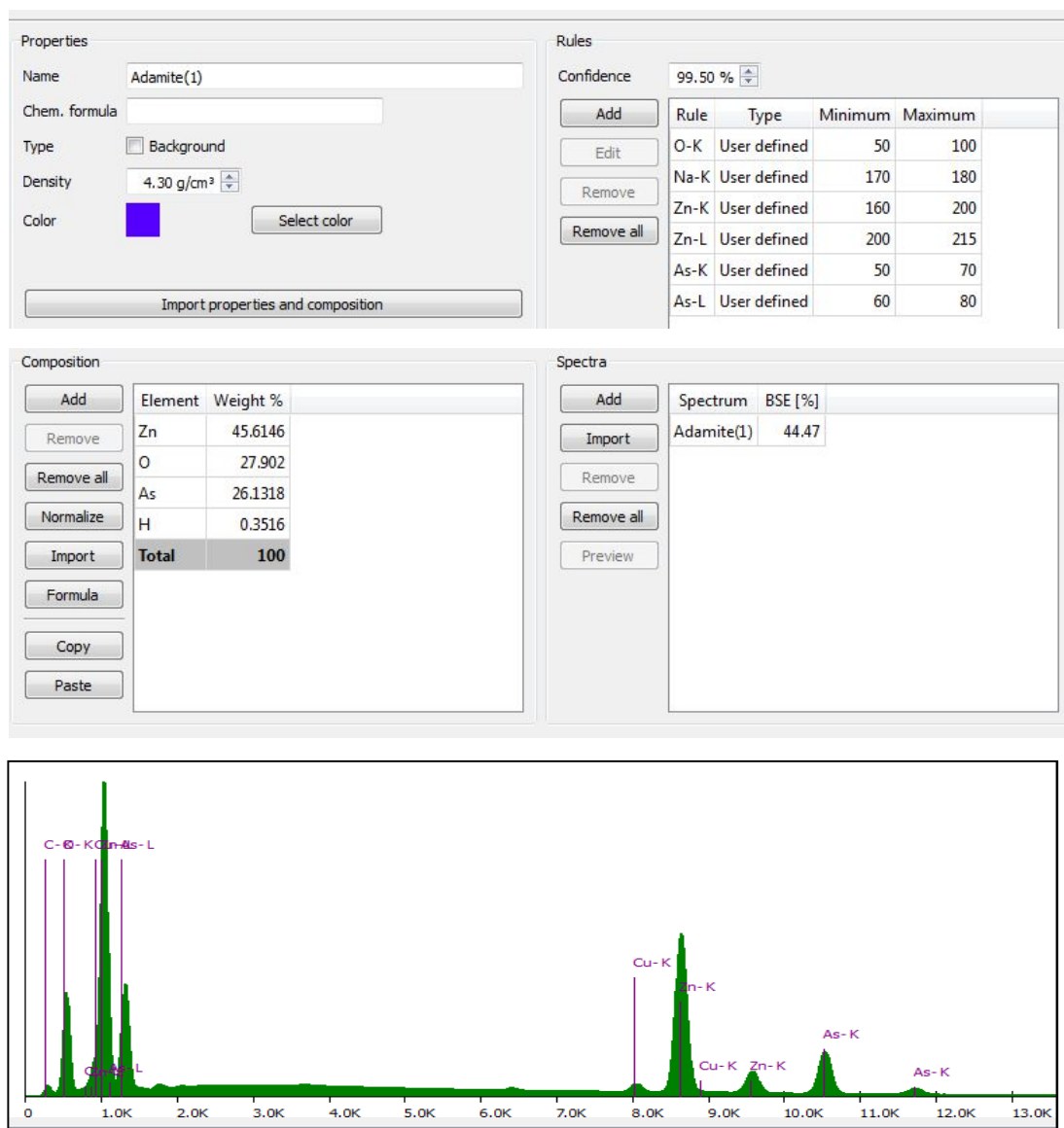



Figura 188: Regras de Classificação, Espectrograma da Adamita

5.2. Apatita

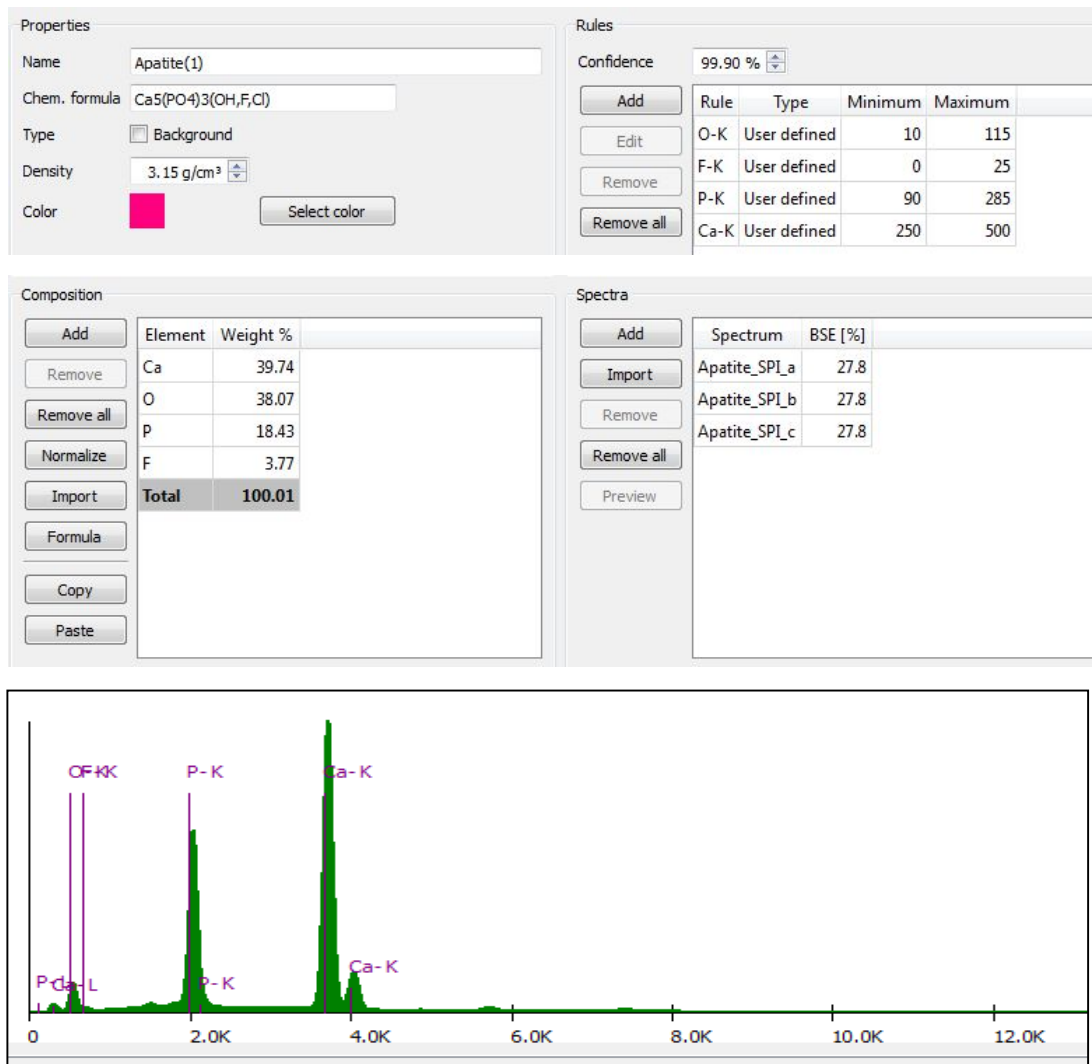



Figura 189: Regras de Classificação, Espectrograma da Apatita

5.3. Berillonita

Figura 190: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Berillonita

5.4. Brazillianita

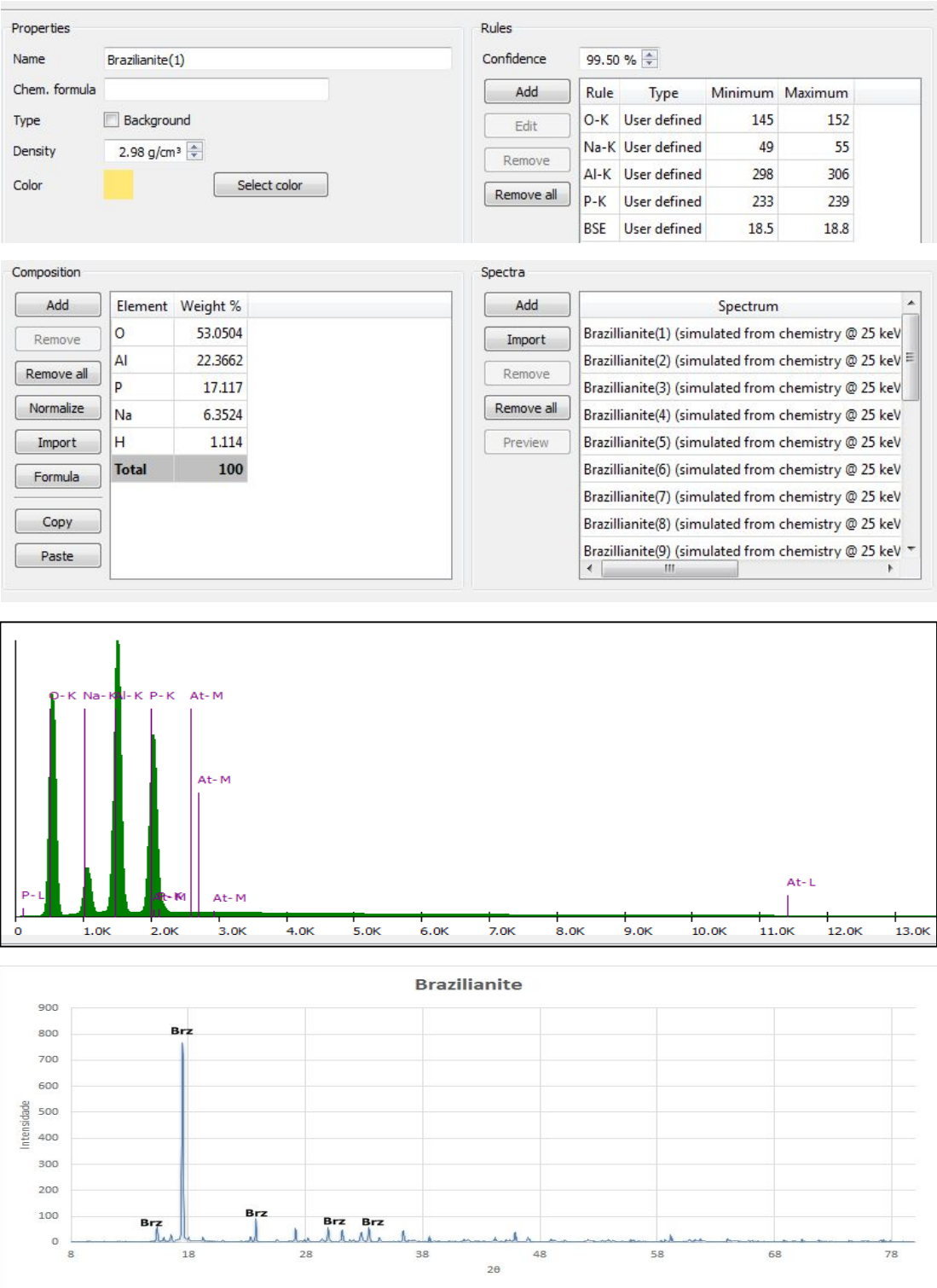



Figura 191: Regras de Classificação, Espectrograma da Brazillianita

5.5. Cuprian Adamita

Rule	Type	Minimum	Maximum
O-K	User defined	50	80
Na-K	User defined	50	180
Cu-K	User defined	13	180
Cu-L	User defined	60	100
Zn-K	User defined	80	180
Zn-L	User defined	70	200
As-K	User defined	45	70
As-L	User defined	70	90
Sb-L	User defined	25	55
BSE	User defined	40.0	44.9

Element	Weight %
O	27.28
As	26.48
Cu	23.27
Zn	22.96
Total	**99.99**

Spectrum	BSE [%]
Cuprian Adamite	42.97

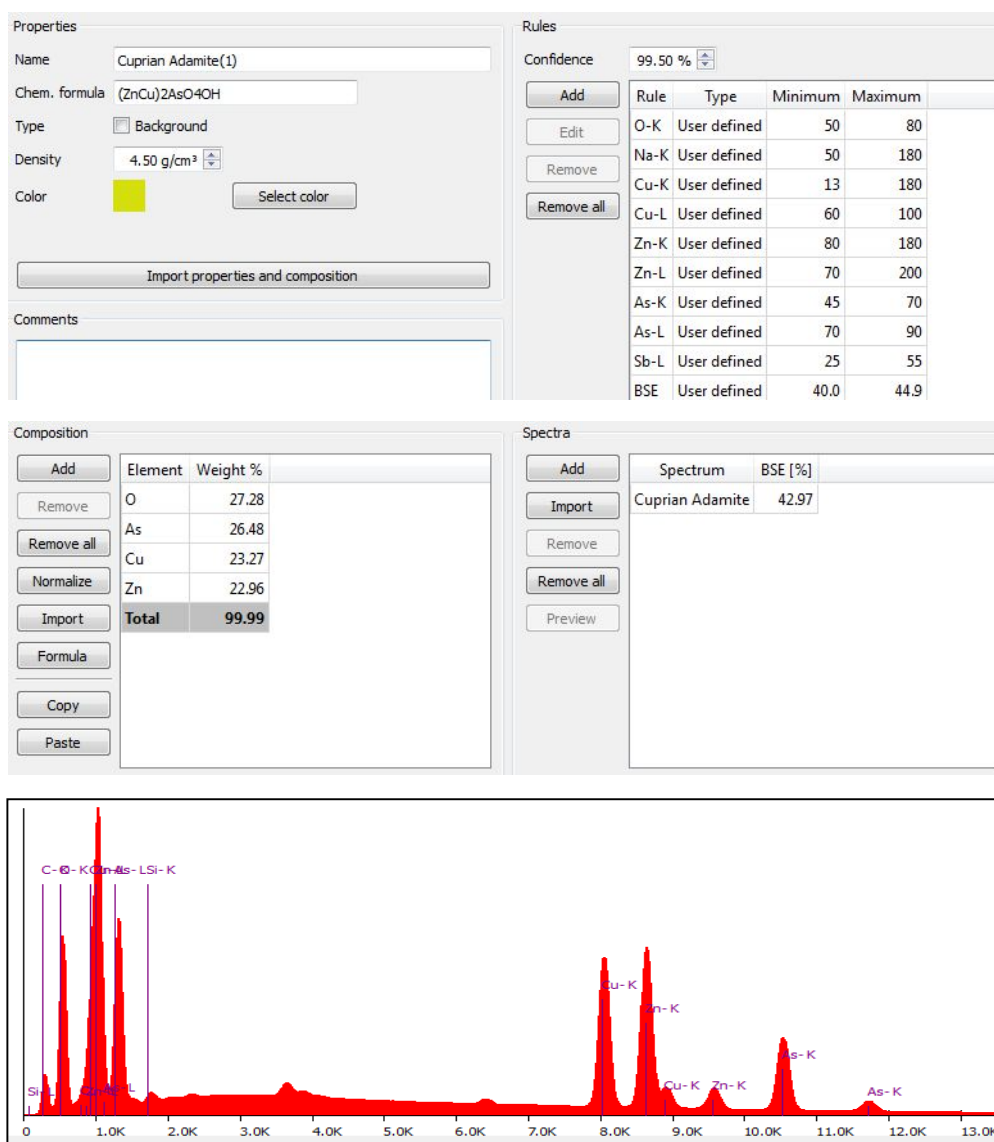



Figura 192: Regras de Classificação, Espectrograma da Cuprian Adamite

5.6. Faustita

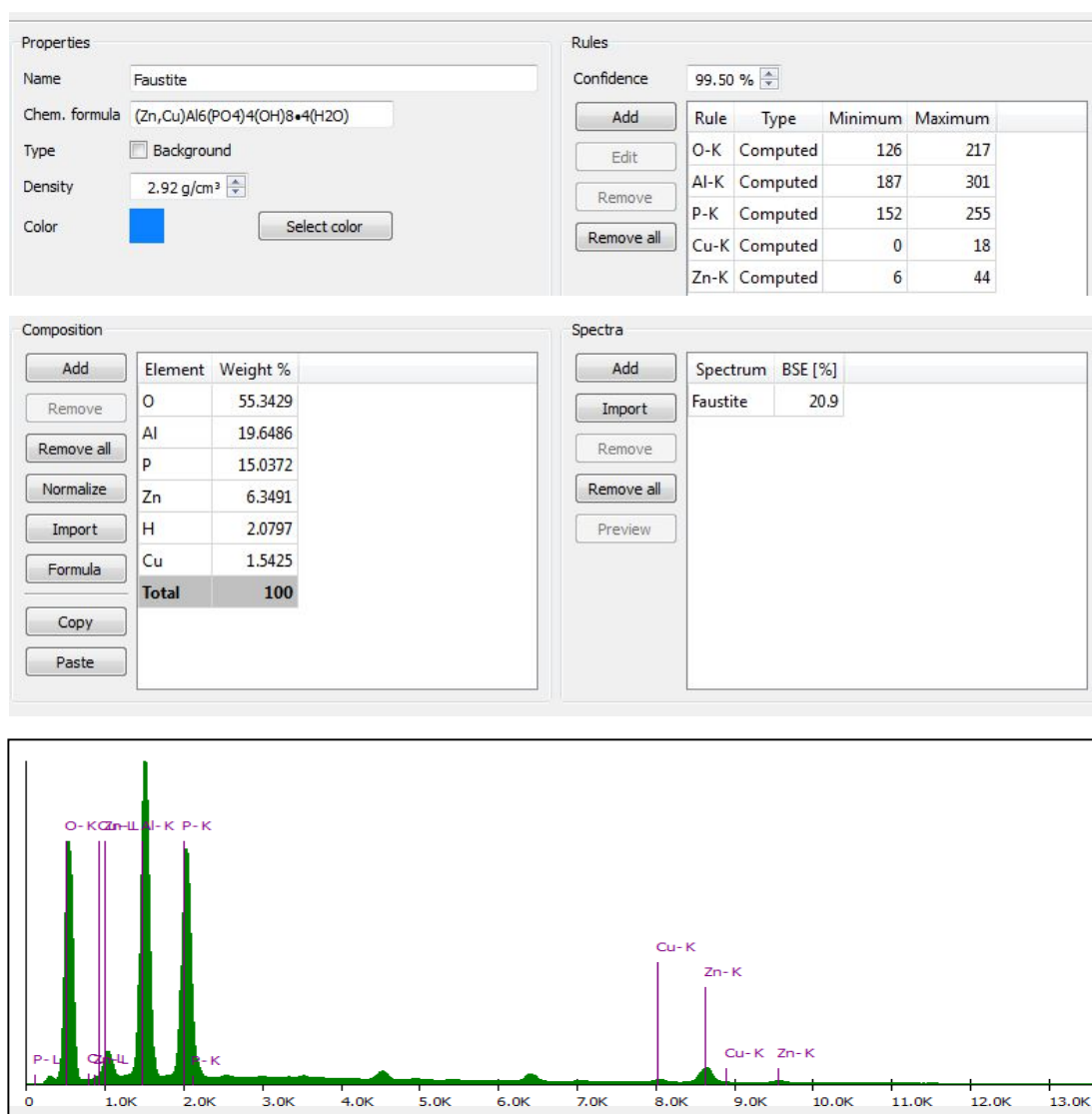



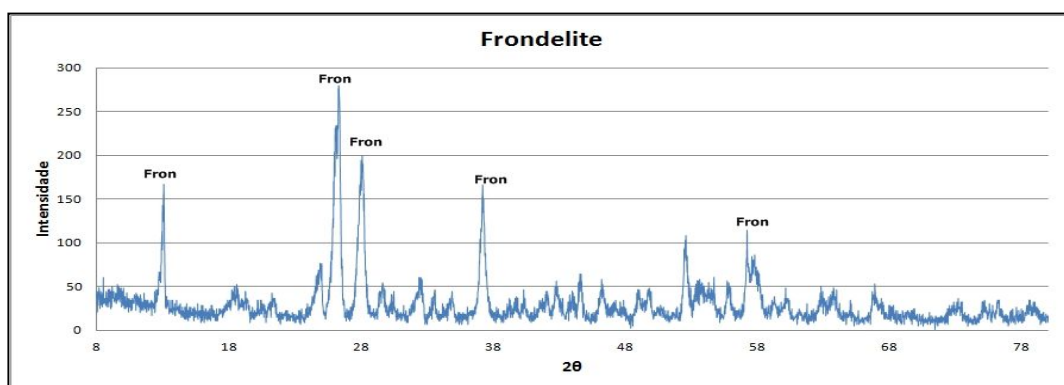
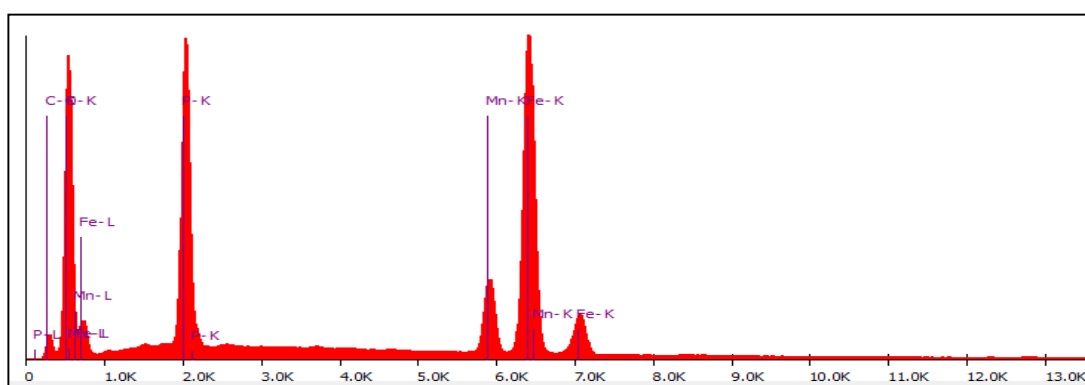
Figura 193: Regras de Classificação, Espectrograma da Faustita

5.7. Frondelita

Figura 194: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Frondelita

5.8. Herderita

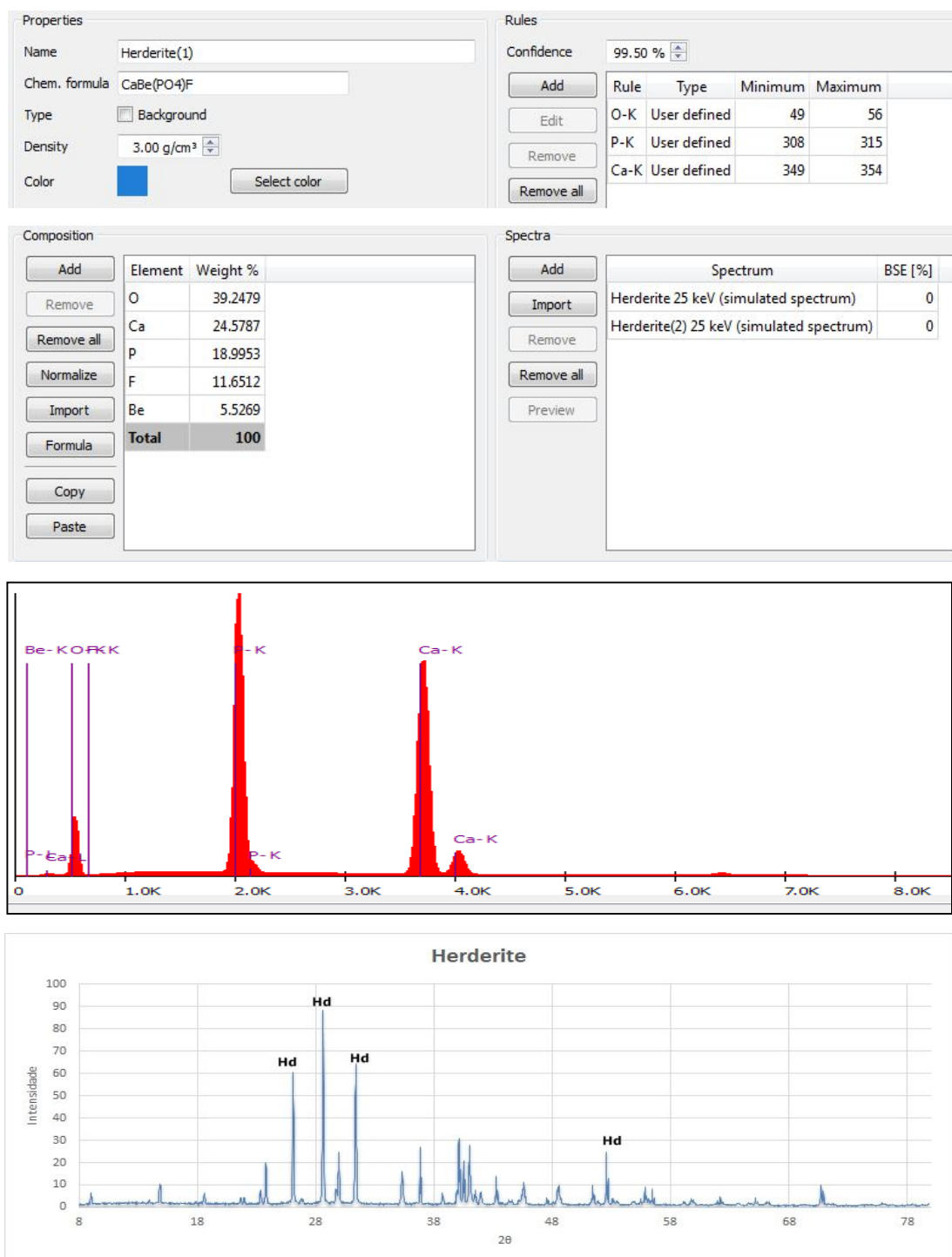



Figura 195: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Herderita

5.9. Lazulita

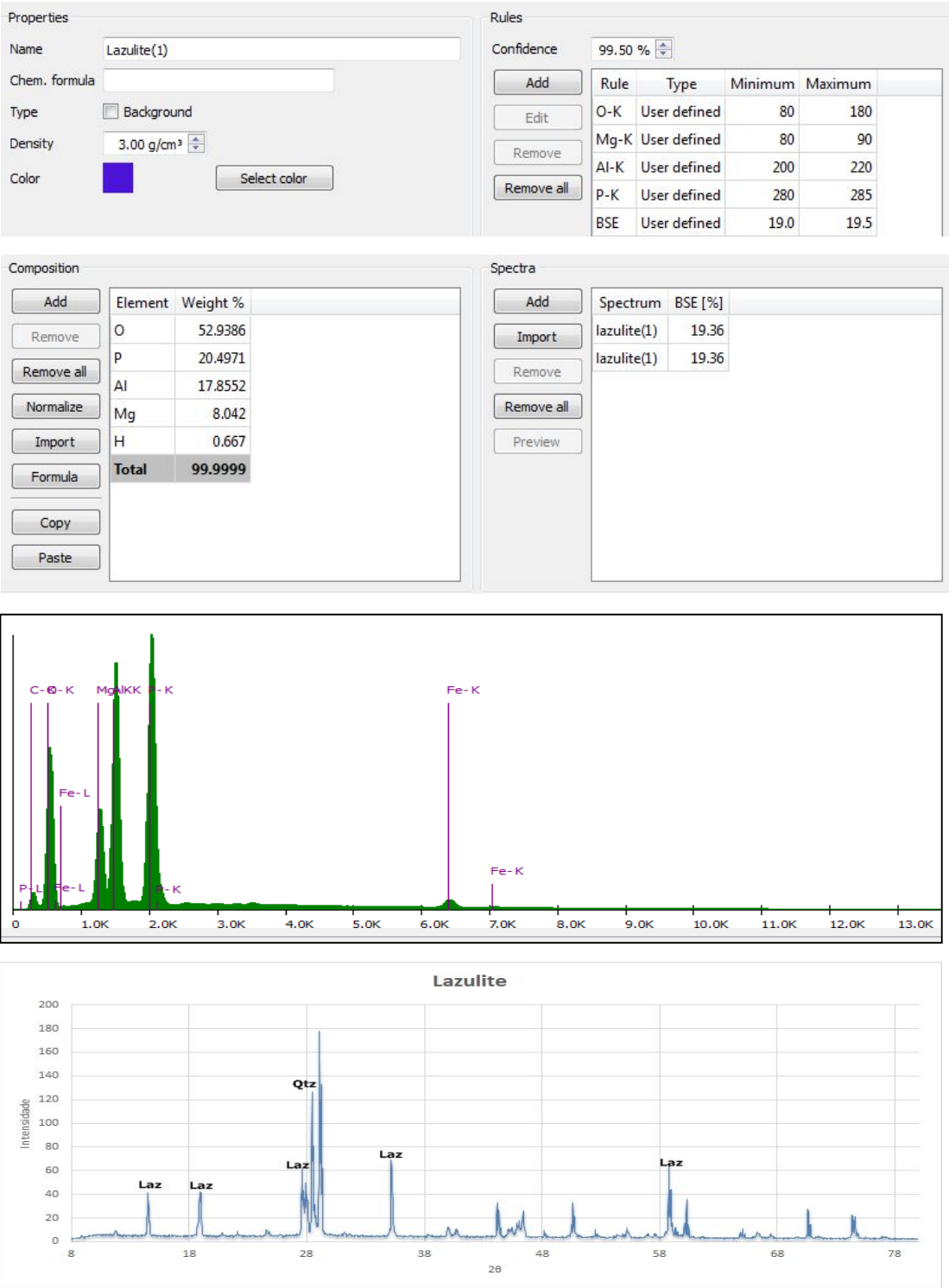



Figura 196: Regras de Classificação, Espectrograma da Lazulita

5.10. Montebrasita

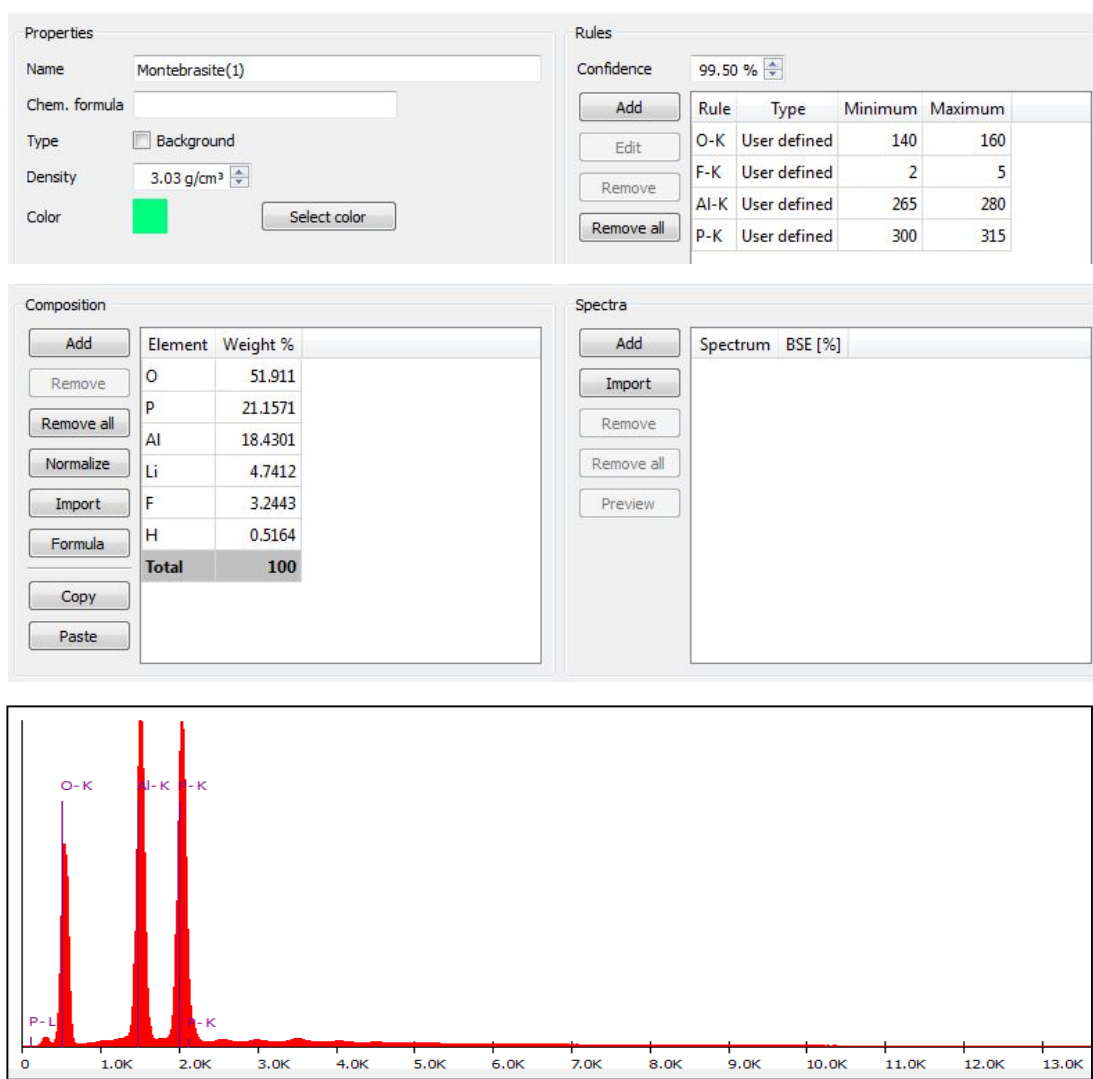



Figura 197: Regras de Classificação, Espectrograma da Montebrasita

5.11. Monazita

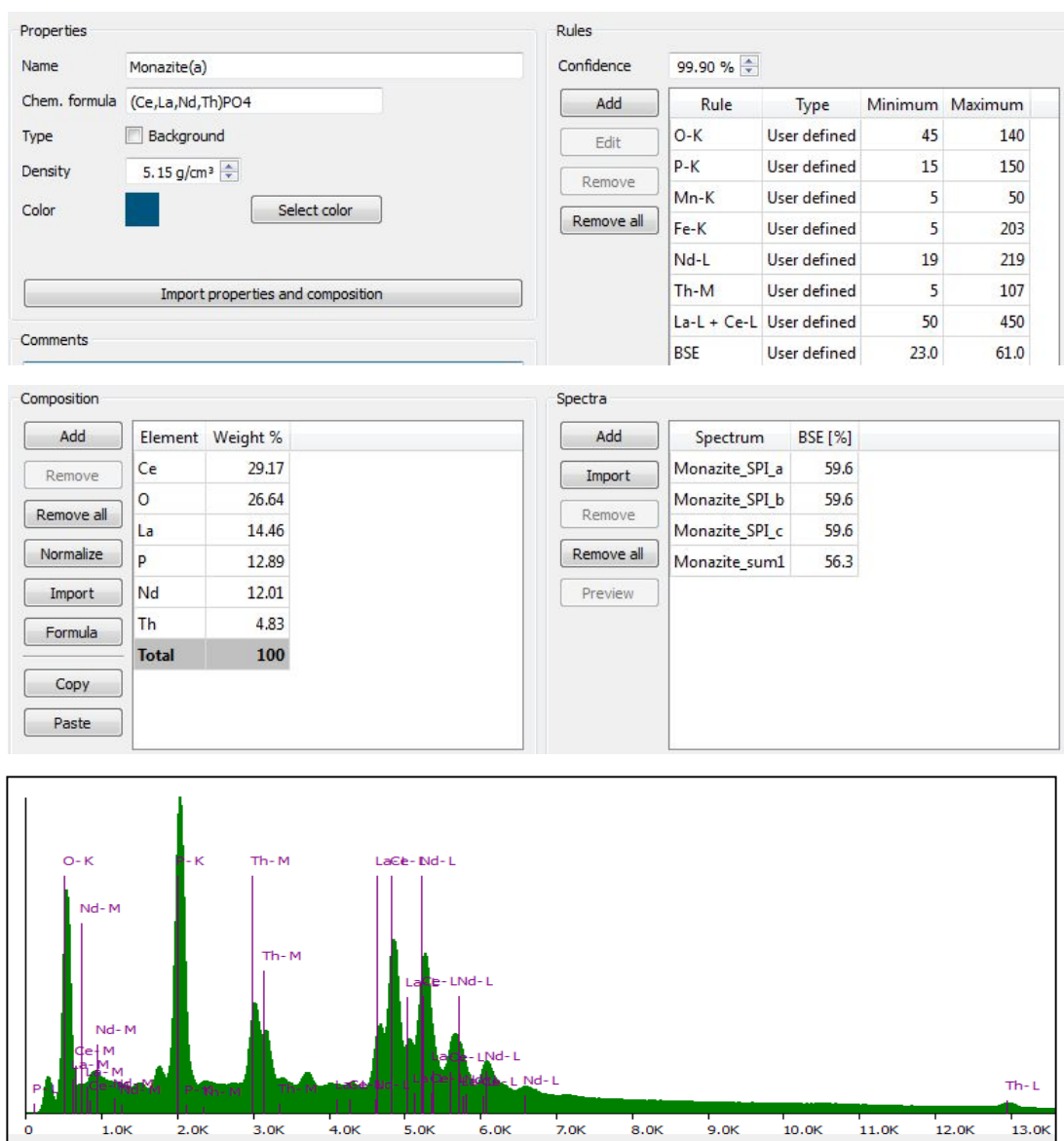



Figura 198 : Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Monazita

5.12. Piromorfita

Figura 199: Regras de Classificação, Espectrograma da Piromorfita

5.13. Pseudomalaquite

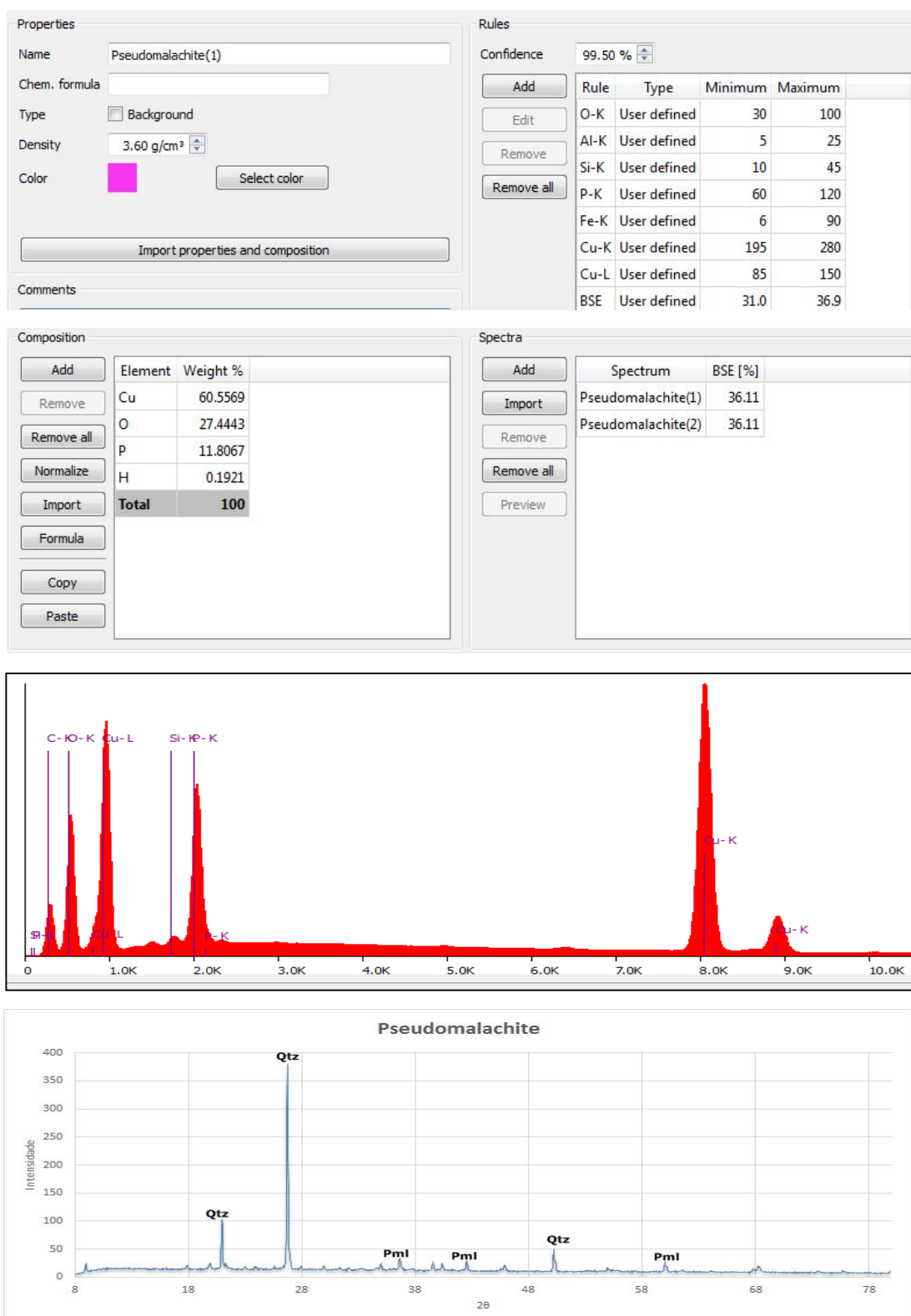



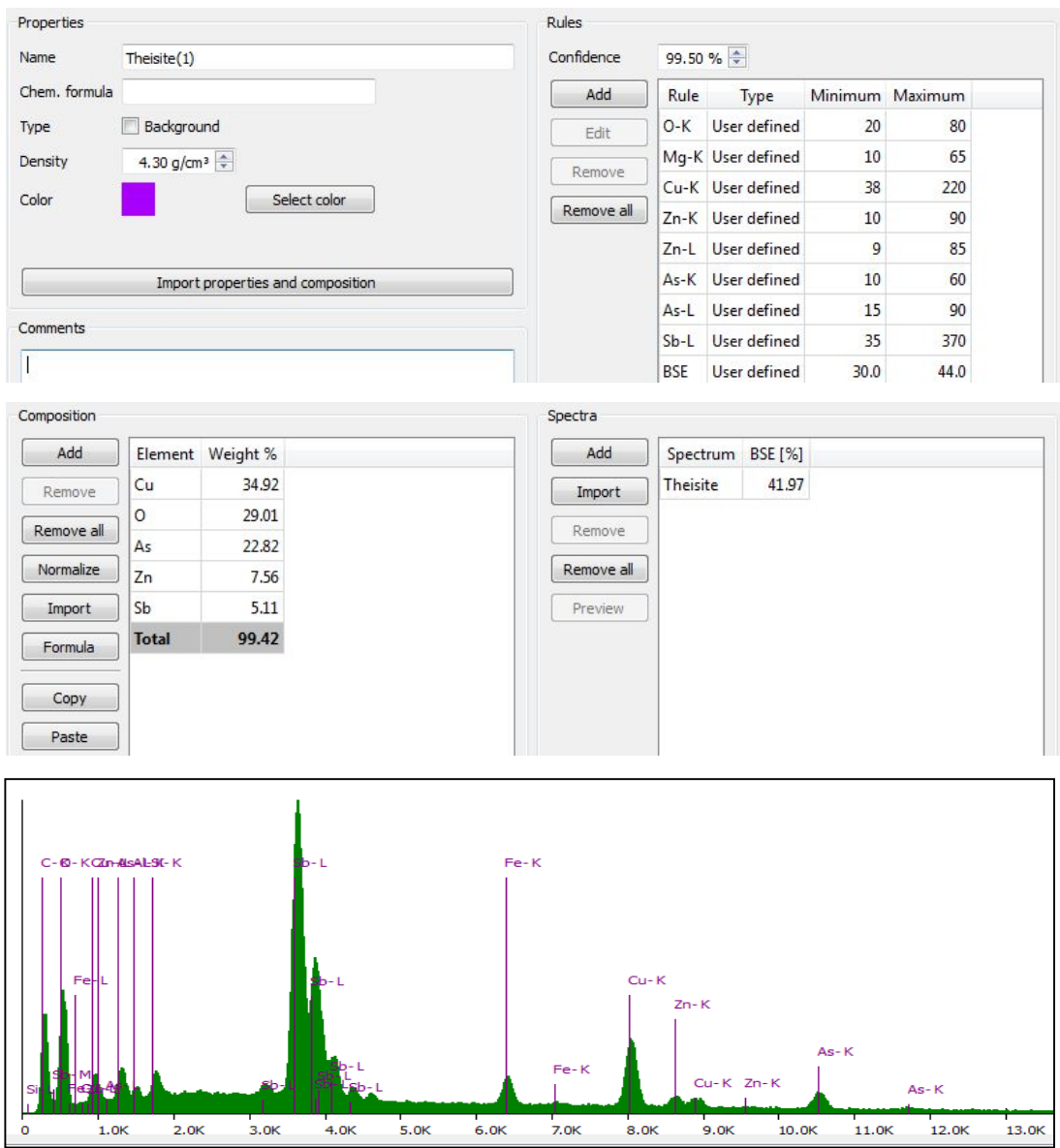
Figura 200: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Pseudomalaquita

5.14. Theisita

Figura 201: Regras de Classificação e Espectrograma da Theisita

5.15. Xenotime-(Y)

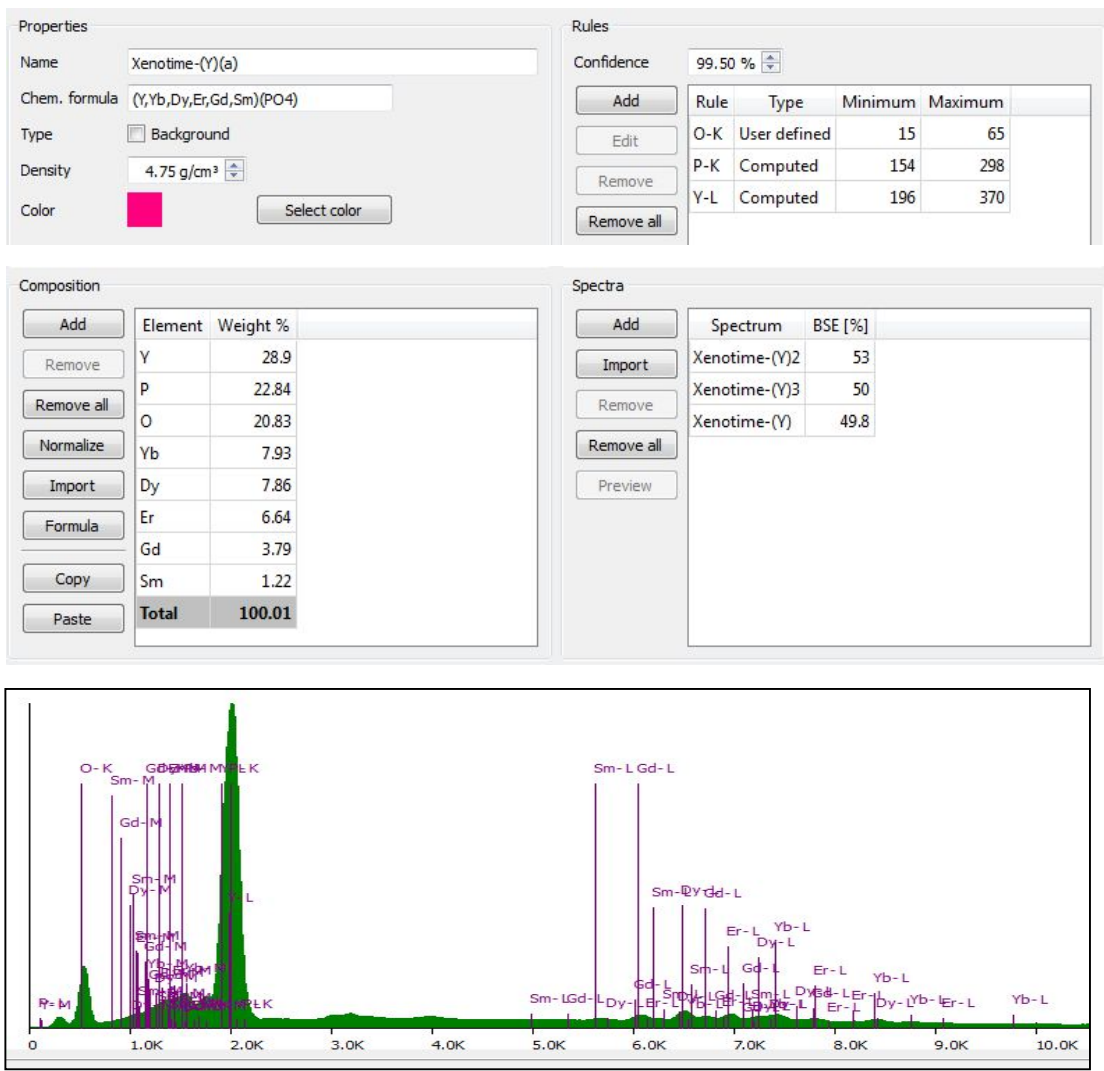



Figura 202: Regras de Classificação, Espectrograma do Xenotime

6. SULFATOS

6.1. Alunita

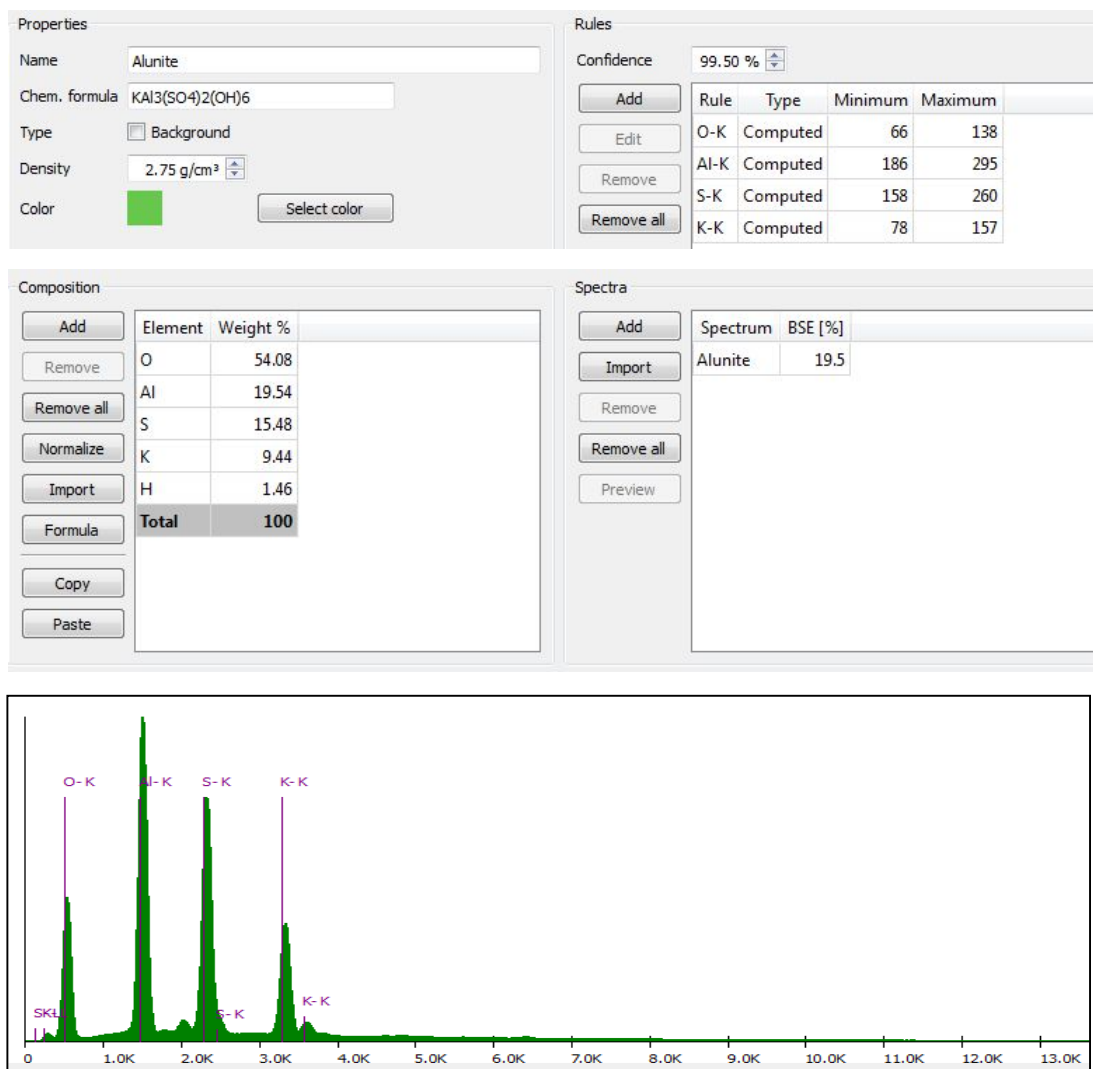



Figura 203: Regras de Classificação, Espectrograma da Alunita

6.2. Anidrita

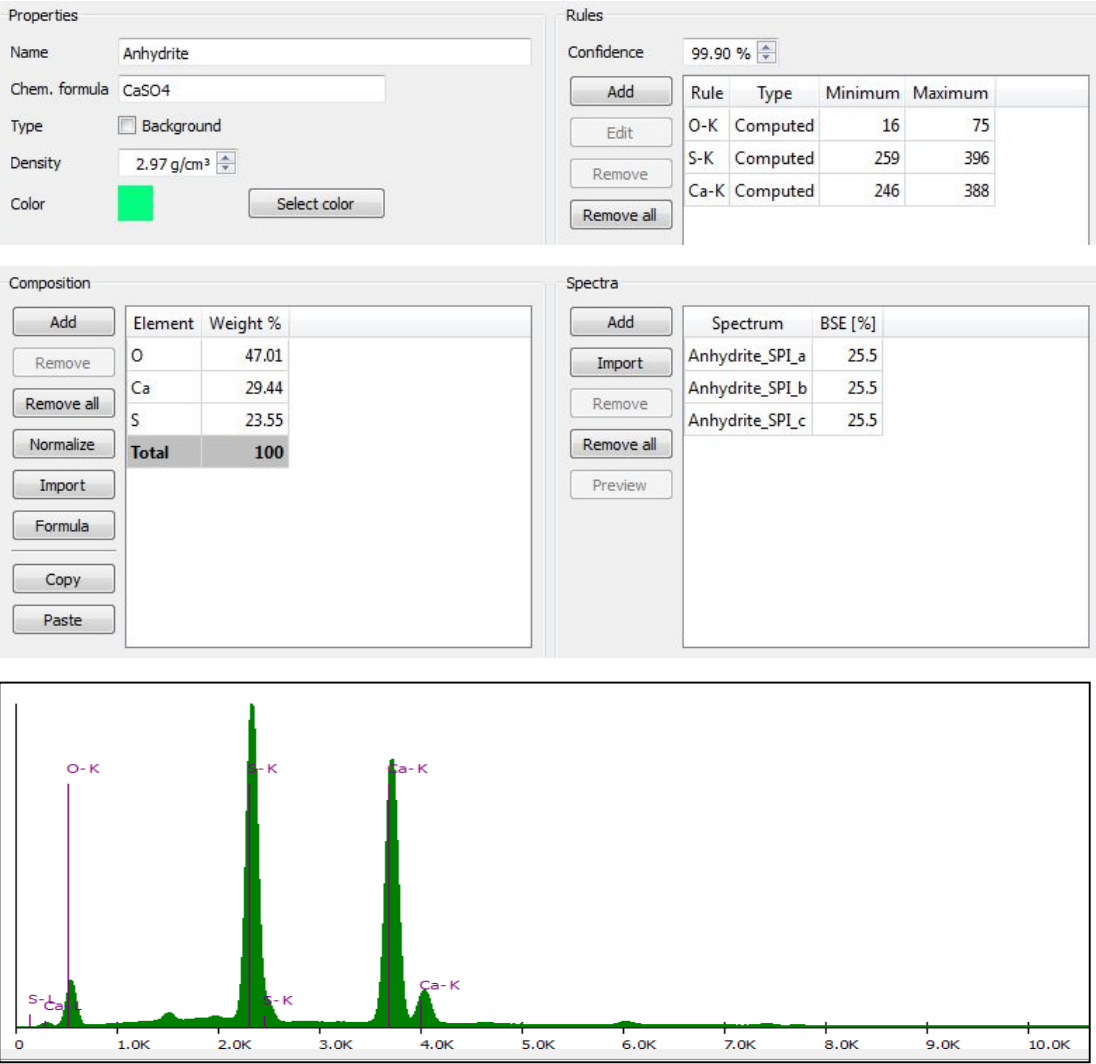



Figura 204: Regras de Classificação, Espectrograma da Anidrita

6.3. Barite

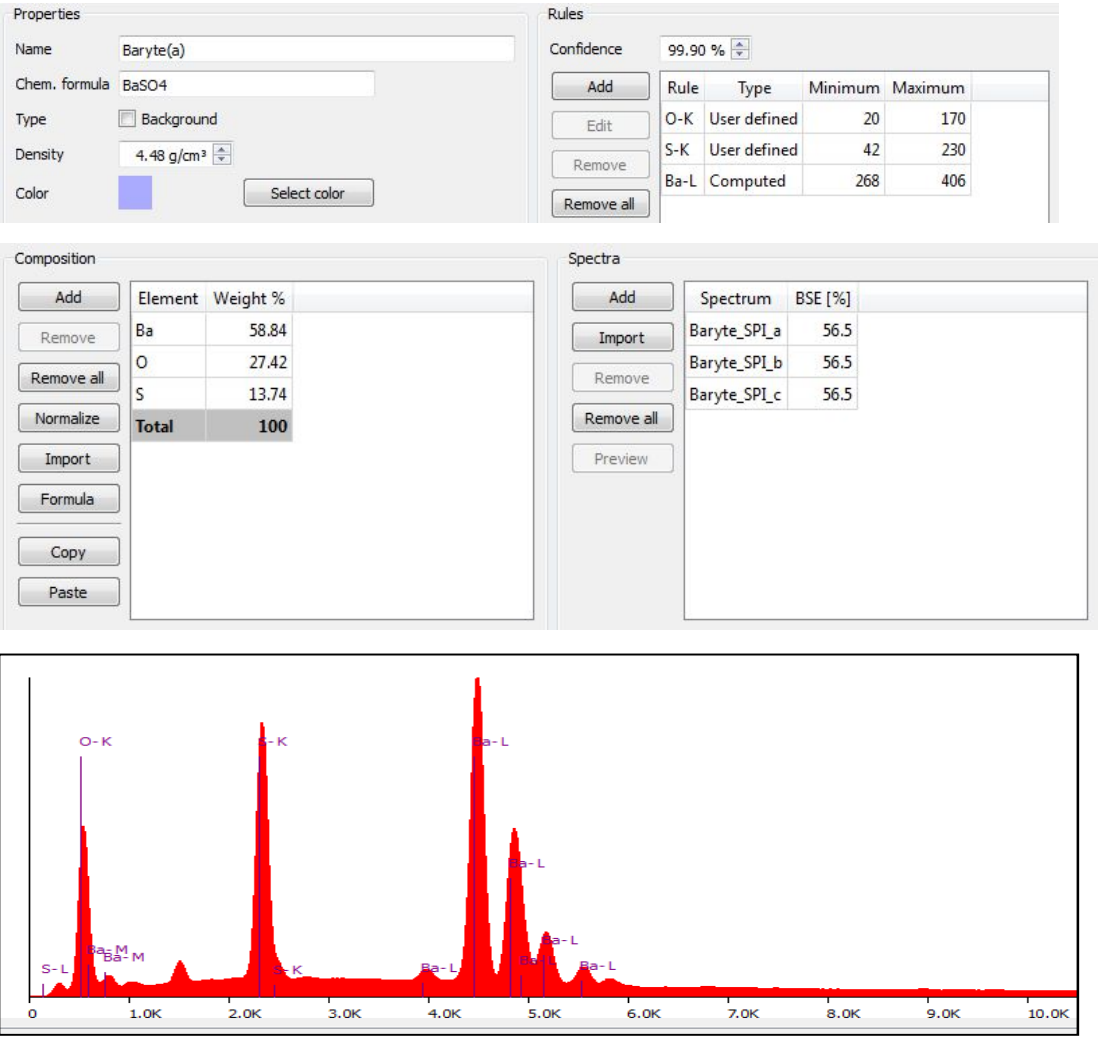



Figura 205: Regras de Classificação, Espectrograma da Barita

6.4. Celestita

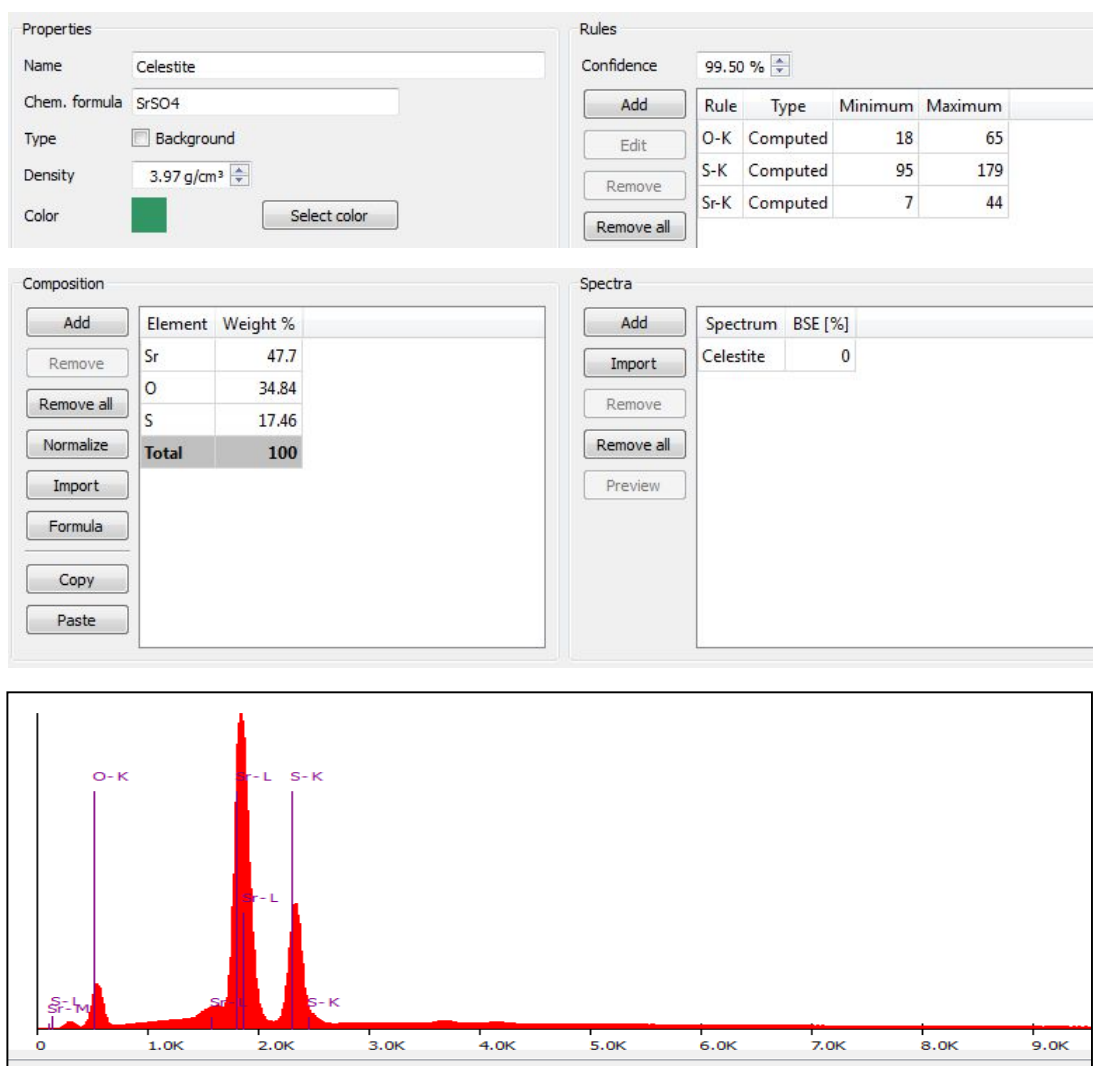



Figura 206: Regras de Classificação, Espectrograma da Celestita

6.5. Gipsita

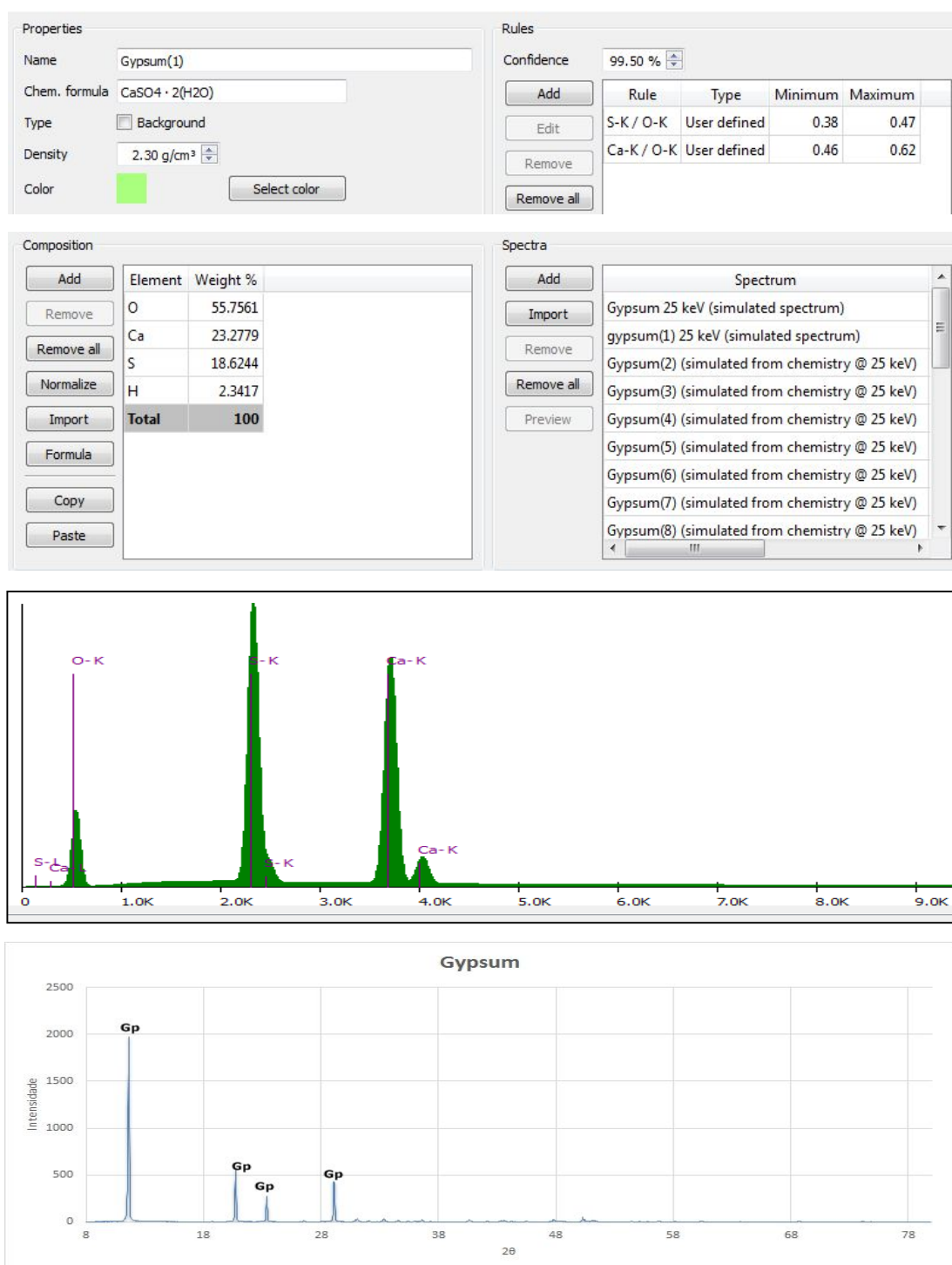



Figura 207: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Gipsita

7. HALÓIDES

7.1. Atacamita

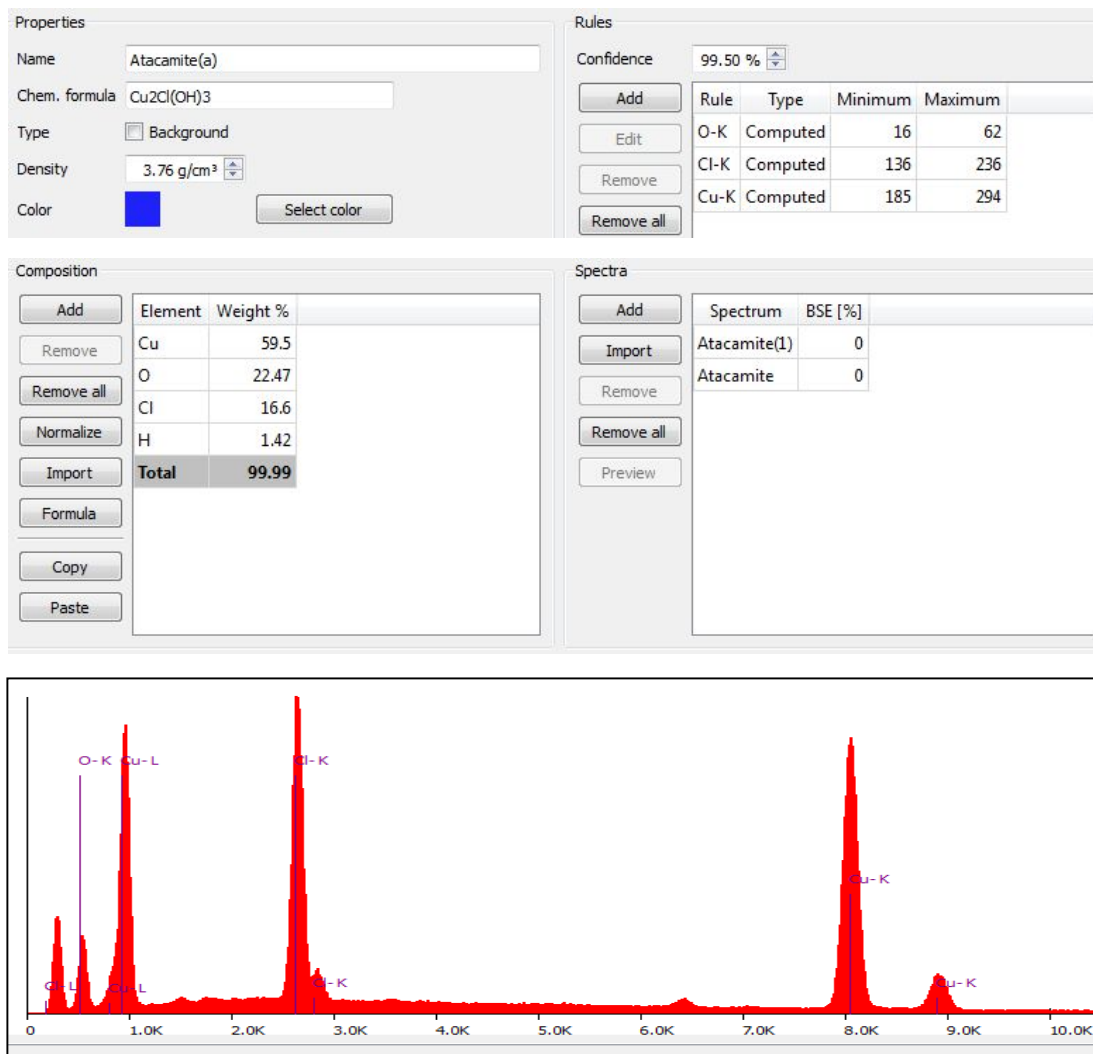



Figura 208: Regras de Classificação, Espectrograma da Atacamita

7.2. Adamita

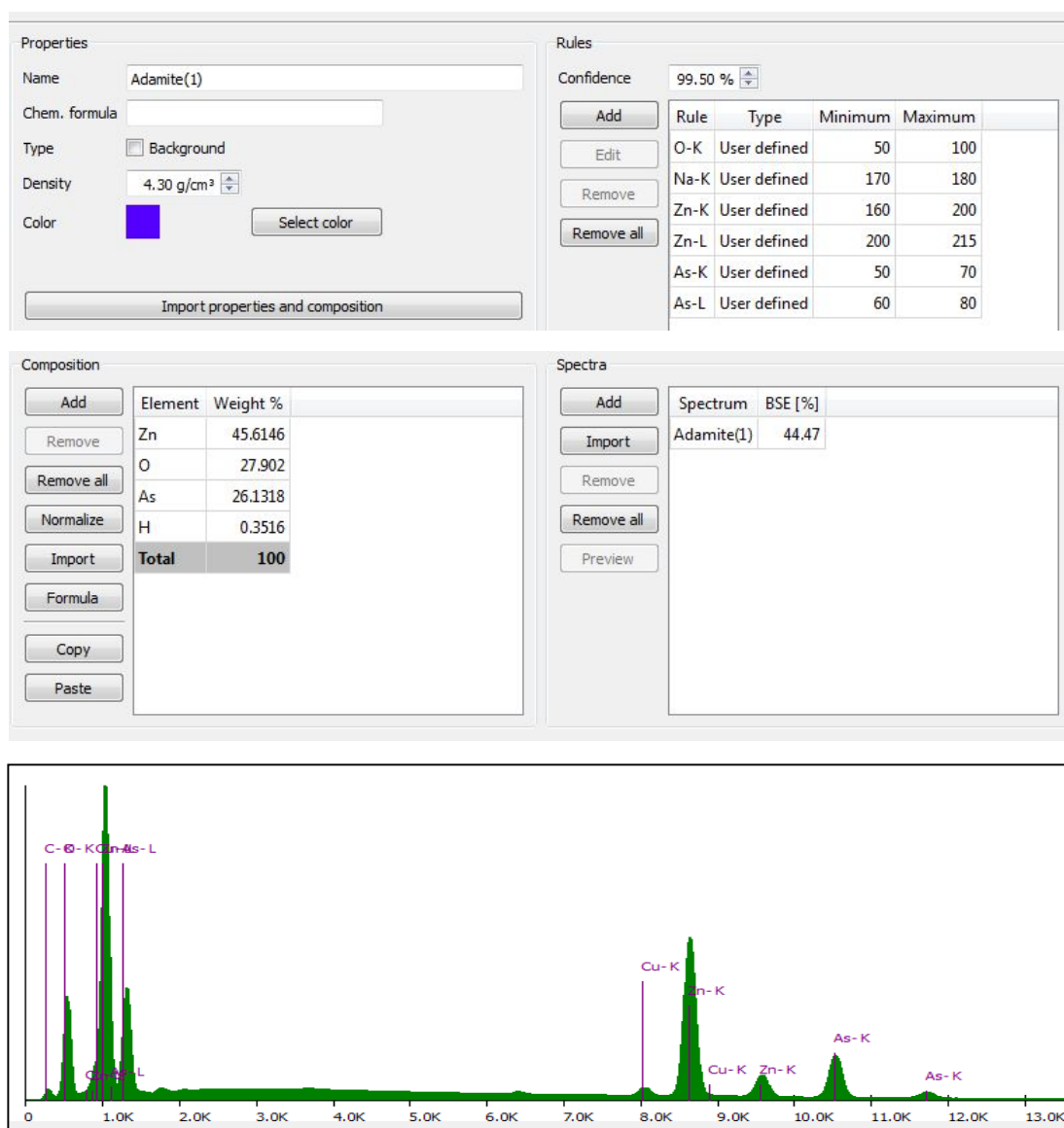



Figura 209: Regras de Classificação, Espectrograma da Adamita

7.3. Fluorita

Figura 210: Regras de Classificação, Espectrograma da Fluorita

7.4. Halita

Figura 211: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Halita

7.5. Silvita

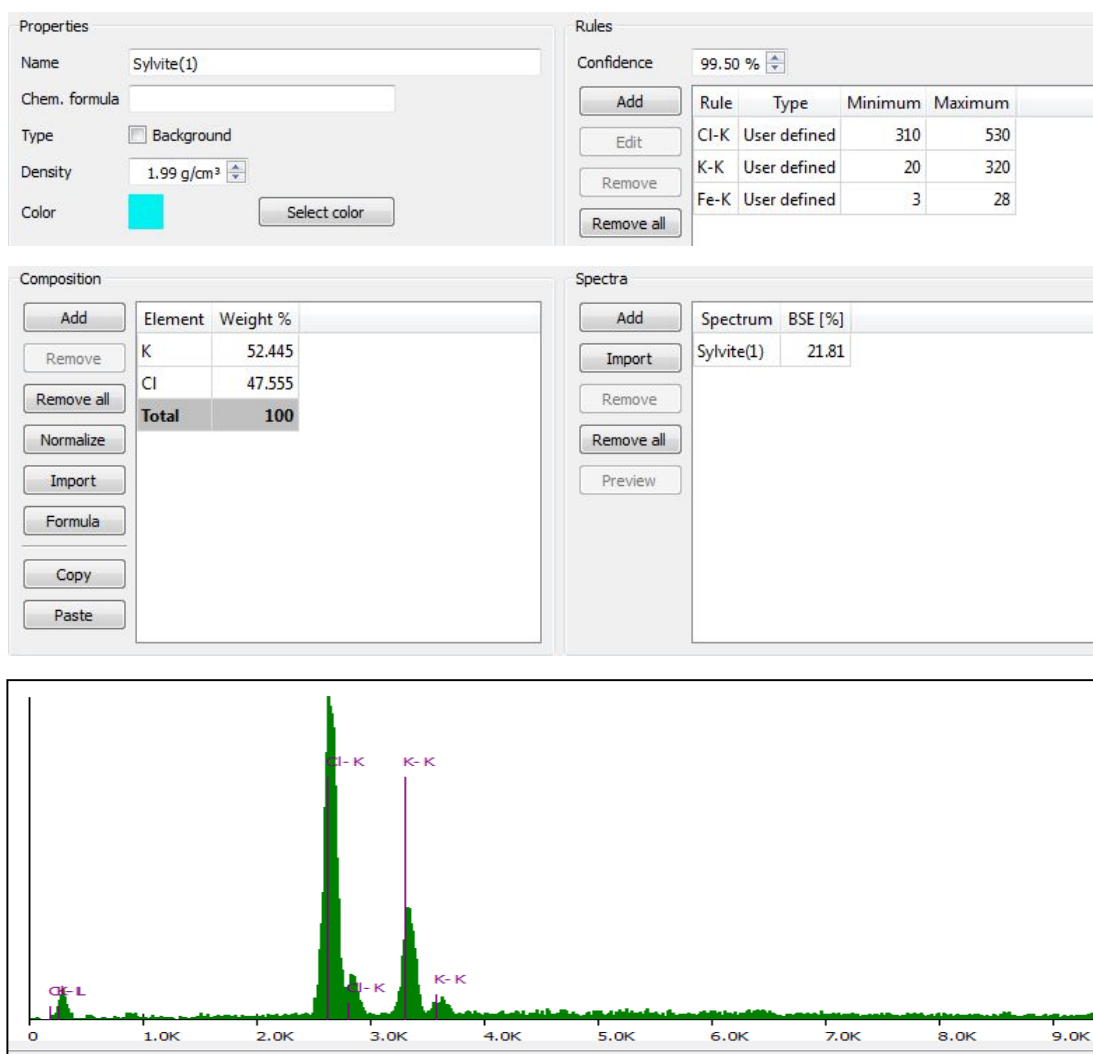



Figura 212: Regras de Classificação, Espectrograma da Silvita

8. ELEMENTOS NATIVOS

8.1. Bismuto

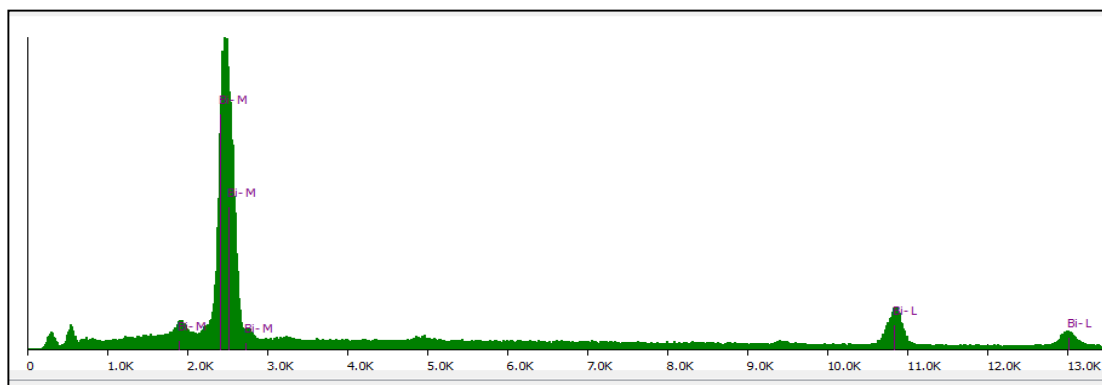



Figura 213: Regras de Classificação, Espectrograma do Bismuto

8.2. Cromferida

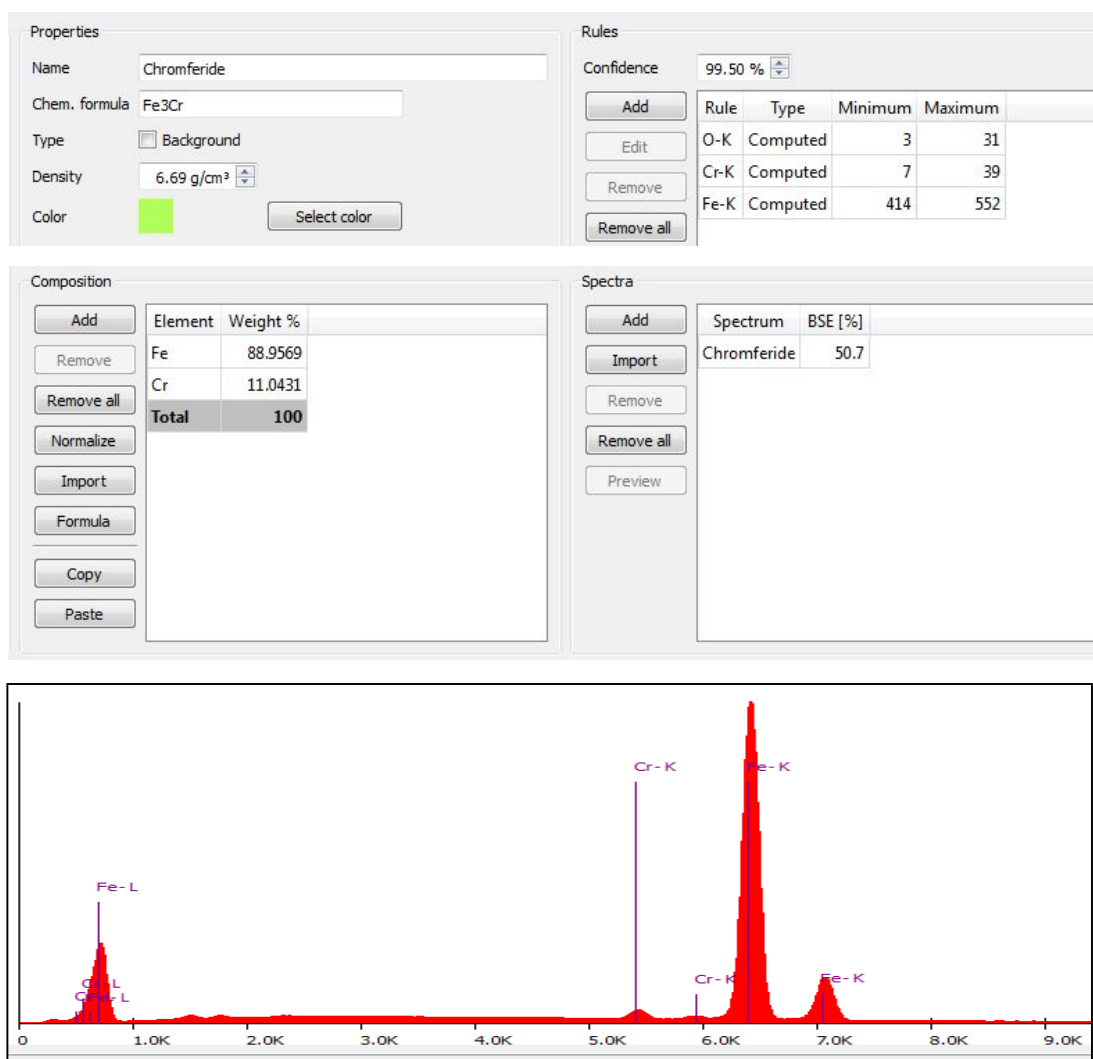



Figura 214: Regras de Classificação, Espectrograma da Cromferida

8.3. Ouro

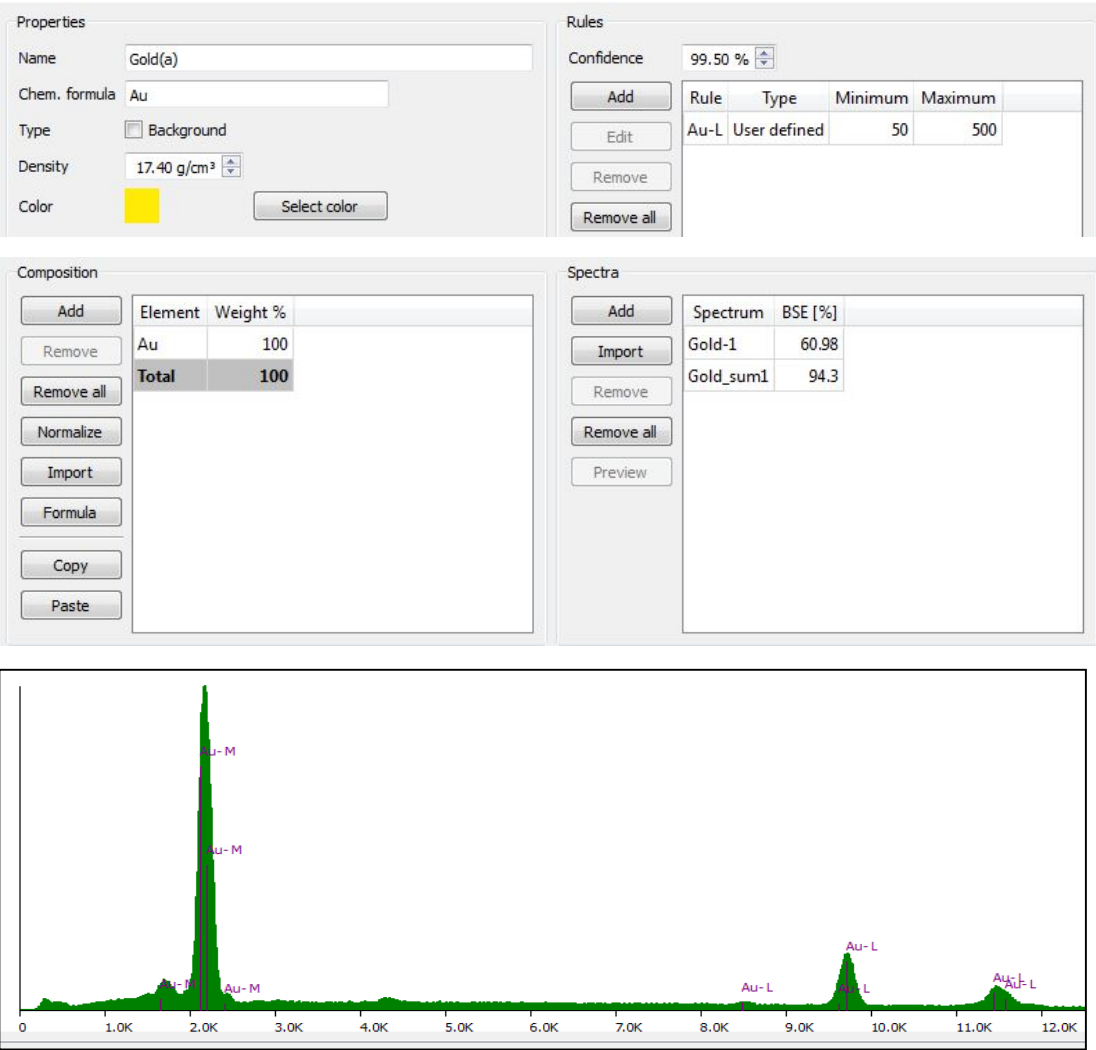



Figura 215: Regras de Classificação, Espectrograma do Ouro

8.4. Prata

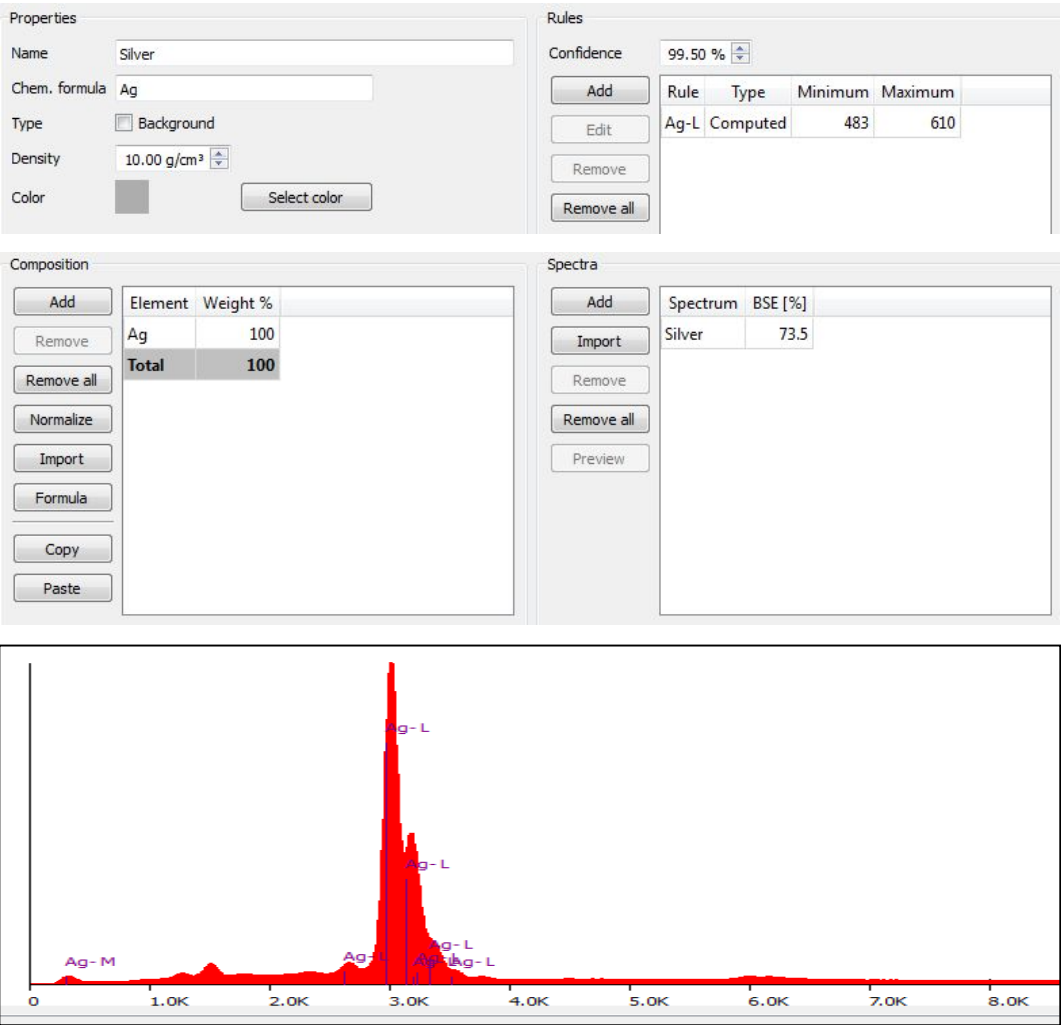



Figura 216: Regras de Classificação, Espectrograma da Prata

8.5. Enxofre

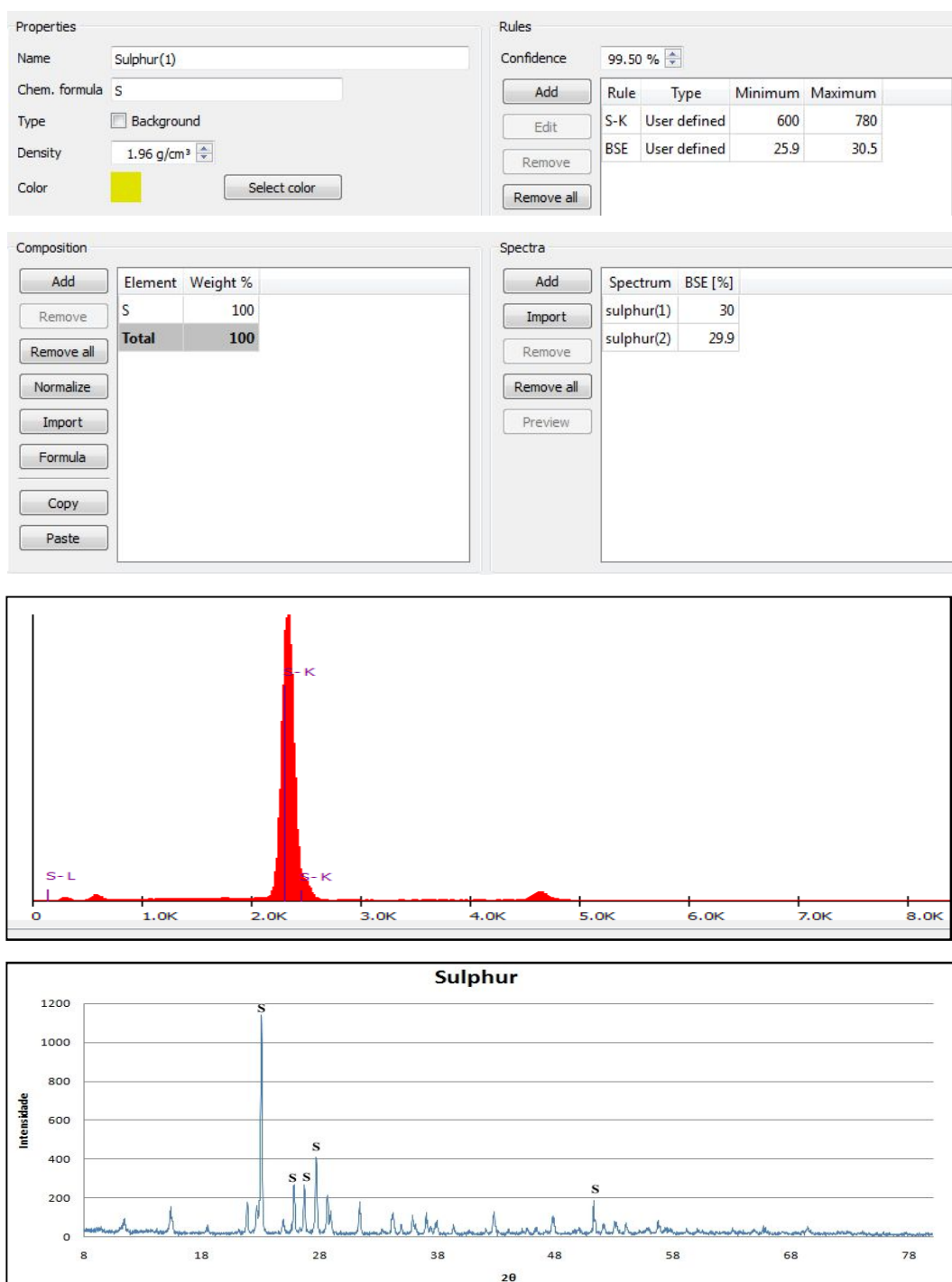



Figura 217: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma do Enxofre

9. TUNGSTATOS, MOLIBDATOS E BORATOS

9.1. Scheelita

Figura 218: Regras de Classificação, Espectrograma e Difratograma da Scheelita

9.2. Wolframita

Figura 219: Regras de Classificação, Espectrograma Difratograma da Wolframita